



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NOVOS  
COMPLEXOS LUMINESCENTES DE Cu(I) PARA  
APLICAÇÃO EM OLEDs**

**GILIANDRO FARIAS**

Florianópolis  
Julho/2016

**GILIANDRO FARIAS**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NOVOS COMPLEXOS  
LUMINESCENTES DE Cu(I) PARA APLICAÇÃO EM OLEDs**

Relatório apresentado ao Departamento de Química  
da Universidade Federal de Santa Catarina,  
como requisito parcial da disciplina de  
Estágio Supervisionado II (QMC 5512)

**Orientador: Prof. Dr. Bernardo de Souza**

Florianópolis  
Julho/2016

**Giliandro Farias**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NOVOS COMPLEXOS  
LUMINESCENTES DE Cu(I) PARA APLICAÇÃO EM OLEDs**

---

Prof. Dr. Alexandre Luis Parize  
Coordenador de Estágio do Curso de Química-Bacharelado

Banca Examinadora:

---

Prof. Dr. Bernardo de Souza  
Orientador

---

Prof. Dr. Adailton João Bortoluzzi

---

Prof<sup>a</sup>. Dra. Rosely Aparecida Peralta

Florianópolis  
Julho/2016

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço minha mãe Melânia e minha irmã Gislene: sem vocês eu não seria nada e não estaria aqui. Obrigado pelo amor incondicional, pela educação, pelo apoio e por compreender os finais de semana que precisei ficar em Floripa para dar conta das coisas. Meu amor por vocês só cresce. A todos os outros membros da minha família que torceram por mim, e que me acompanharam nessa jornada, meu muito obrigado!

Quero agradecer a todos os meus amigos que fiz nesses 3 anos na UFSC e aos meus colegas de graduação, que transformaram esses anos em Florianópolis muito mais agradáveis. Principalmente aos Bohemios, sem vocês com certeza tudo seria muito mais sem graça! E ao melhor/pior colega de casa da vida, Matheus Dalmedico, pelo companheirismo, pela ajuda e amizade durante quase toda a graduação. Obrigado, de verdade!

Aos amigos mais queridos que a química poderia ter me dado: Thamara Gaia, Jéssica Toigo, Bruna Goulart, Bruno Surdi, Carlos Westrup, Edson Roberto, Luan Felipe, Marina Casagrande, Patrícia Sangaletti e Patrícia Devantier. A palavra “obrigado” perderia o sentido se eu tivesse que dizê-la todas as vezes necessárias para representar o quanto eu agradeço vocês! Sorrimos juntos, festamos juntos e continuaremos juntos! Thamara, tudo contigo é mais engraçado! Obrigado por me mostrar a parte mais divertida dessa vida, e por fazer parte dela! Jess (ou Toigs e outros trinta apelidos) como eu adivinhei que te roubar quando era caloura seria a melhor escolha da vida? Obrigado por ser essa pessoa maravilhosa! Bruna, a pessoa mais amável que eu conheço, eu agradeço de coração por sempre se dispor a me ajudar, em tudo! Bruno, seu chato (brincadeira migo), o prêmio de pior calouro vai para você! Migo obrigado por tudo sério. Polly, o melhor ponto de referência dessa universidade, obrigado por todas as risadas você é sensacional! Edinho, obrigado por ser essa pessoa incrível que deixa os meus dias mais engraçados e por tudo que me ensinou! Luan, veio de brinde né? Marina, a grande culpada por eu me formar em três anos e meio, porém, me abandonou pela moda HAHA! Mesmo assim te adoro e só tenho a dizer obrigado! Paty, uma das maiores amigas que a química me trouxe, sinceramente obrigado por todos os momentos que passamos juntos. Paty grande, ou melhor friend, obrigado pela paciência de me ouvir a qualquer

hora reclamando de tudo e sempre ajudando com os melhores conselhos e ainda ser a melhor companheira de academia da vida! Milhões de "obrigados" para vocês!

Meu agradecimento especial a todo o pessoal da LABINC, dos alunos aos professores, em especial a Carol, Gra e a Jéssica. Obrigado pelo companheirismo, pela ajuda e amizade que tiveram um papel fundamental nas horas mais difíceis.

Por todos os ensinamentos que recebi nesse período, agradeço imensamente aos meus professores, e também àqueles que de algum modo transmitiram seu conhecimento e me ensinaram grande parte do que sei hoje, se hoje estou aqui é porque vocês me incentivaram e ajudaram. Minha admiração e meu muito obrigado a vocês!

Por fim, meu agradecimento ao Prof. Bernardo de Souza, por quem tive a sorte de ser orientado. Obrigado pela amizade, pelo exemplo e entusiasmo de sua orientação e constante presença durante o desenvolvimento deste trabalho. Muito obrigado, professor.

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS .....	7
LISTA DE TABELAS .....	9
LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS .....	11
RESUMO.....	13
1 INTRODUÇÃO .....	14
2 REVISÃO DA LITERATURA .....	15
2.1 Materiais Luminescentes.....	15
2.2 Luminescência .....	15
2.2.1 Fotoluminescência.....	17
2.2.2 Parâmetros que afetam o sinal da fluorescência e a fosforescência .....	18
2.3 Relação entre a luminescência e a fabricação de OLEDs .....	19
2.4 Complexos luminescentes aplicados a OLEDs.....	21
2.5 Complexos luminescentes de cobre(I) aplicados a OLEDs.....	21
3 OBJETIVOS.....	24
3.1 Objetivo Geral.....	24
3.2 Objetivos Específicos.....	24
4 METODOLOGIA .....	25
4.1. Materiais e Reagentes .....	25
4.2 Métodos e Instrumentação.....	25
4.2.1 Espectroscopia na região do Infravermelho (IR) .....	25
4.2.2 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (NMR).....	26
4.2.3 Espectroscopia Eletrônica (UV-Vis).....	26
4.2.4 Espectroscopia de Luminescência .....	26
4.2.5. Rendimento quântico .....	26
4.2.6. Tempo de vida no estado excitado .....	27

4.2.7 Espectrometria de Massa.....	27
4.2.8 Difractometria de raios-X .....	27
4.2.9 Cálculos teóricos .....	28
4.3 Procedimento Experimental.....	28
4.3.1 Síntese dos ligantes .....	29
4.3.1 Síntese dos complexos de Cu(I).....	32
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	36
5.1 Síntese dos complexos de Cu(I) .....	36
5.2 Caracterização dos complexos de Cu(I) .....	37
5.2.1 Espectrofotometria na região do IR.....	37
5.2.2 Espectrometria de massas .....	37
5.2.3 Difractometria de raios-X .....	38
5.2.4 Espectroscopia na região do UV-Vis .....	41
5.2.5 Espectroscopia de luminescência .....	44
5.2.6 Cálculos e correlações.....	47
5.2.6.1 Cálculo das estruturas dos complexos .....	47
5.2.6.2 Cálculo das propriedades eletrônicas do complexo .....	50
6 CONCLUSÕES .....	56
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	57
8 APÊNDICE.....	61

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Possíveis processos de emissão de uma molécula fotoexcitada. ....	16
<b>Figura 2.</b> Diagrama de Perrin-Jablonski demonstrando os possíveis processos de absorção e emissão de uma molécula excitada. ....	17
<b>Figura 3.</b> Mecanismo de hopping e emissão por fluorescência atrasada termicamente ativada. ....	20
<b>Figura 4.</b> Complexos de cobre(I) com ligantes N-heterocíclicos, fosfinas e haletos descritos na literatura. ....	22
<b>Figura 5.</b> Complexos de cobre(I) com diiminas e fosfinas descritos na literatura. ....	22
<b>Figura 6.</b> Esquema da síntese dos ligantes TDPZ e PhenSe a partir da 1,10-fenantrolina. ....	29
<b>Figura 7.</b> Espectro na região do IR em pastilha de KBr do composto TDZP. ...	30
<b>Figura 8.</b> Espectro de NMR $^1\text{H}$ em 200 MHz e $\text{CD}_3\text{OD}$ do composto TDZP. ....	30
<b>Figura 9.</b> Espectro na região do IR em pastilha de KBr do composto PhenSe. ....	31
<b>Figura 10.</b> Espectro de NMR $^1\text{H}$ em 200 MHz e $\text{DMSO}-d_6$ do composto PhenSe. ....	31
<b>Figura 11.</b> Esquema da síntese dos complexos de cobre(I) com os ligantes fenantrolina e fosfina. ....	32
<b>Figura 12.</b> Espectro na região do IR em pastilha de KBr do composto <b>1</b> . ....	33
<b>Figura 13.</b> Espectro na região do IR em pastilha de KBr do composto <b>2</b> . ....	34
<b>Figura 14.</b> Espectro na região do IR em pastilha de KBr do composto <b>3</b> . ....	35
<b>Figura 15.</b> Representação ORTEP da estrutura molecular do cátion complexo $[\text{Cu}(\text{TDZP})(\text{POP})]^+$ , com o esquema de numeração parcial dos átomos. Os elipsóides são mostrados com 40% de probabilidade. ....	40
<b>Figura 16.</b> Representação ORTEP da estrutura molecular do cátion complexo $[\text{Cu}(\text{PhenSe})(\text{POP})]^+$ , com o esquema de numeração parcial dos átomos. Os elipsóides são mostrados com 40% de probabilidade. ....	41
<b>Figura 17.</b> Sobreposição dos espectros eletrônicos na região do UV-Vis para os complexos <b>1</b> ( $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ), <b>2</b> ( $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) e <b>3</b> ( $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) em $\text{CH}_2\text{CL}_2$ , à temperatura ambiente. ....	42



<b>Figura 18.</b> Espectro de absorção UV-Vis dos complexos <b>1</b> , <b>2</b> e <b>3</b> em CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> e filme à temperatura ambiente.....	44
<b>Figura 19.</b> Sobreposição dos espectros de emissão na região do UV/Vis para os complexos <b>1</b> ( $3,0 \times 10^{-6}$ mol L <sup>-1</sup> ), <b>2</b> ( $3,0 \times 10^{-6}$ mol L <sup>-1</sup> ) e <b>3</b> ( $3,0 \times 10^{-6}$ mol L <sup>-1</sup> ) em CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , à temperatura ambiente. ....	45
<b>Figura 20.</b> Espectro de absorção UV-Vis dos complexos <b>1</b> , <b>2</b> e <b>3</b> em CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> e filme à temperatura ambiente.....	47
<b>Figura 21.</b> Figura gerada a partir dos dados das estruturas otimizadas dos complexos <b>1</b> , <b>2</b> e <b>3</b> . ....	49
<b>Figura 22.</b> Infravermelho teórico (vermelho) e experimental (preto) dos complexos <b>1</b> , <b>2</b> e <b>3</b> , calculado a partir da estrutura otimizada. A banda referente ao tetrafluorborato não aparece no teórico por este não ter sido considerado parte da estrutura do complexo durante os cálculos. ....	50
<b>Figura 23.</b> Sobreposição da curva de absorção calculada com o espectro eletrônico obtido experimentalmente para o complexo. As barras azuis representam as transições eletrônicas descritas na Tabela 7.....	52
<b>Figura 24.</b> Estruturas otimizadas do estado singlete e tripleto juntamente com a diferença de energia entre os estados. As representações dos estados abaixo são ilustrações e não descrevem o estado real dos níveis de energia. ....	55
<b>Figura 25.</b> Espectro de massa no modo positivo do [Cu(Phen)(POP)] <sup>+</sup> em solução de acetonitrila 500 nmol L <sup>-1</sup> .....	61
<b>Figura 26.</b> Espectro experimental (preto) e simulado (vermelho) para m/z 781,1598 (esquerda) e 601,0704 (direita) do [Cu(Phen)(POP)] <sup>+</sup> .....	61
<b>Figura 27.</b> Espectro de massa no modo positivo do [Cu(TDZP)(POP)] <sup>+</sup> em solução de acetonitrila 500 nmol L <sup>-1</sup> .....	62
<b>Figura 28.</b> Espectro experimental (preto) e simulado (vermelho) para m/z 781,1598 (esquerda) e 601,0704 (direita) do [CuPhen(POP)] <sup>+</sup> .....	62
<b>Figura 29.</b> Espectro de massa no modo positivo do [Cu(PhenSe)(POP)] <sup>+</sup> em solução de acetonitrila 500 nmol L <sup>-1</sup> .....	63
<b>Figura 30.</b> Espectro experimental (preto) e simulado (vermelho) para m/z 781,1598 (esquerda) e 601,0704 (direita) do [Cu(PhenSe)(POP)] <sup>+</sup> . ....	63

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Alguns tipos de luminescência e seus respectivos modos de excitação. .....	16
<b>Tabela 2.</b> Espécies referentes ao íon molecular dos complexos e relação m/z calculada e experimental.....	38
<b>Tabela 3.</b> Comprimentos de ligação e ângulos de ligação selecionados para os complexos. ....	39
<b>Tabela 4.</b> Dados dos espectros eletrônicos para os complexos. ....	42
<b>Tabela 5.</b> Dados dos espectros de emissão dos complexos, tempo de vida e rendimento quântico absoluto para o estado tripleto.....	45
<b>Tabela 6.</b> Erro percentual entre comprimentos e ângulos de ligação da estrutura de raios-X e calculado para o complexo 1. ....	48
<b>Tabela 7.</b> Dados para os espectros de absorção obtido pelo método TD-DFT. .....	51
<b>Tabela 9.</b> Recorte do diagrama de orbitais moleculares para o complexo e representação dos principais orbitais envolvidos no processo de absorção. ...	53
<b>Tabela 8.</b> Dados de correlação entre o coeficiente de absorção obtido utilizando a força de oscilador do TD-DFT e o coeficiente de absorção experimental em CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> . ....	54
<b>Tabela 11.</b> Dados cristalográficos e refinamento da estrutura do complexo 2.	64
<b>Tabela 12.</b> Dados cristalográficos e refinamento da estrutura do complexo 3.	65
<b>Tabela 13.</b> Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação selecionados para o complexo 2.....	66
<b>Tabela 14.</b> Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação selecionados para o complexo 3.....	14
<b>Tabela 15.</b> Erro percentual entre comprimentos e ângulos de ligação da estrutura de raios-X e calculado para o complexo 2. ....	14
<b>Tabela 16.</b> Erro percentual entre comprimentos e ângulos de ligação da estrutura de raios-X e calculado para o complexo 3. ....	14
<b>Tabela 17.</b> Coordenadas cartesianas calculadas para o cátion complexo [Cu(Phen)(POP)] <sup>+</sup> . ....	15

<b>Tabela 18.</b> Coordenadas cartesianas calculadas para o cátion complexo [Cu(TDZP)(POP)]+. .....	17
---	----

<b>Tabela 19.</b> Coordenadas cartesianas calculadas para o cátion complexo [Cu(PhenSe)(POP)]+. .....	19
---	----

## LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

1	Tetrafluorborato de (1,10-fenantrolina){1,1'-[(óxido-2,1-fenileno)]bis[1,1-difenil-fosfina]} cobre(I)
2	Tetrafluorborato de {[1,2,5]tiadiazol[3,4-f]-1,10-fenantrolina}{1,1'-[(óxido-2,1-fenileno)]bis[1,1-difenil-fosfina]} cobre(I)
3	Tetrafluorborato de {[1,2,5]selenodiazol[3,4-f]-1,10-fenantrolina}{1,1'-[(óxido-2,1-fenileno)]bis[1,1-difenil-fosfina]} cobre(I)
$\phi$	Rendimento quântico
$\sigma$	Largura da banda
$\tau$	Tempo de vida no estado excitado
DFT	Teoria do funcional de densidade
DMSO	Dimetil sulfóxido
HOMO	Orbital ocupado de mais alta energia
IV	Espectroscopia de infravermelho
LUMO	Orbital desocupado de mais baixa energia
NMR	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear
OLED	Diodo emissor de luz orgânico
Phen	1,10-fenantrolina
ppm	Partes por milhão
PhenSe	[1,2,5]selenodiazol[3,4-f]-1,10-fenantrolina
RMSD	Raiz quadrada do desvio médio ao quadrado
TADF	Fluorescência atrasada termicamente ativada
TD-DFT	Teoria do funcional de densidade dependente do tempo
TDZP	[1,2,5]tiadiazol[3,4-f]-1,10-fenantrolina
TMS	Tetrametilsilano
UV	Ultravioleta

## RESUMO

Recentemente a química vem contribuindo para o desenvolvimento de novos dispositivos no contexto de dispositivos eletrônicos. Dentre os mesmos podemos citar os diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs). Estes dispositivos OLED possuem como característica marcante a possibilidade de serem flexíveis, diferentes dos demais dispositivos existentes. Além disso, estes têm alta resistência ao stress mecânico e baixo custo de funcionamento, consumindo menos energia do que os atuais *displays* disponíveis no mercado e as fontes de iluminação, contribuindo para a redução do consumo dos recursos não renováveis. O baixo consumo energético perante as fontes de iluminação existentes, leva a maioria dos grupos de pesquisa a buscar novas aplicações para os mesmos. Neste sentido, os OLEDs desenvolvidos a partir de complexos de cobre vêm ganhando espaço nas últimas duas décadas. Isso deve-se ao fato desse metal possuir propriedades para suprir algumas deficiências atuais na fabricação de OLEDs e possuir uma maior abundância na crosta terrestre em comparação com os metais utilizados atualmente, como irídio e platina, o que reduz os custos de fabricação. Neste trabalho, em um primeiro momento será abordada a síntese e caracterização experimental de dois novos complexos de cobre(I) com ligante fenantrolina e um ligante fosfina que foram caracterizados por espectroscopia de IR, UV-Vis, luminescência, espectrometria de massas e difratometria de raios-X. Além dessas caracterizações foi medido tempo de vida e rendimento quântico para os complexos obtidos, levantando a fortes indícios que a adição de Se no ligantes melhora as propriedades emissivas do complexo. Cálculos teóricos foram realizados buscando contribuir para o entendimento das propriedades emissivas dos complexos de cobre(I) e futuramente promover o planejamento de complexos, assim como contribuir para o desenvolvimento de OLEDs com alta eficiência.

**Palavras chave:** complexos de cobre(I), luminescência, OLEDs.

## 1 INTRODUÇÃO

Um tema muito discutido na sociedade atual é a “economia verde em um contexto de crescimento desenfreado” e as chamadas tecnologias verdes, que tem ganhado cada vez mais destaque. Estas visam monitorar e conservar os recursos naturais e o meio ambiente, assim como minimizar os impactos negativos causados pelo homem. Nessa classe de tecnologias estão os dispositivos eletrônicos que podem promover a gestão sustentável dos recursos como, por exemplo, as células fotovoltaicas e os dispositivos orgânicos emissores de luz (OLED, do inglês *organic light-emitting diodes*).

Em particular, o desenvolvimento dos OLEDs com emissão de luz branca é de fundamental importância já que há uma grande demanda por dispositivos mais eficientes do que as lâmpadas incandescentes e fluorescentes. Lâmpadas baseadas em OLEDs possuem potencial de ultrapassar o desempenho das lâmpadas fluorescentes, por exemplo eliminando o uso de mercúrio, problemas de manuseio, bem como reduzindo o consumo de eletricidade e o lixo gerado por esse material. Dentro deste contexto, OLEDs desenvolvidos a partir de complexos de cobre vêm ganhando espaço, uma vez que este metal possui propriedades para suprir algumas deficiências atuais.

Os ligantes a serem utilizados neste trabalho já apresentam propriedades emissivas, porém, espera-se que a formação dos complexos possa aumentar o rendimento até valores mais altos e aplicáveis. O simples teste não é o objetivo final, mas contribuir para o entendimento das propriedades emissivas dos complexos de cobre (I) utilizando cálculos teóricos para futuramente promover o planejamento de complexos, assim como, contribuir para o desenvolvimento de OLEDs com alta eficiência.

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

Para descrever o estudo dos complexos inorgânicos para aplicação em OLEDs se faz necessário um pequeno apanhado de informações, uma vez que desde a síntese dos complexos até a possível aplicação em OLEDs, o desenvolvimento do projeto abrange várias áreas da química. Uma breve revisão bibliográfica é apresentada na sequência, passando por definições de luminescência e sua relação com OLEDs e complexos de cobre(I) luminescentes aplicados a OLEDs, a fim de elucidar melhor toda a química envolvida no trabalho.

### 2.1 Materiais Luminescentes

O desenvolvimento do conhecimento científico historicamente vem trazendo importantes contribuições para o avanço tecnológico. A busca por novos sistemas com desempenho e propriedades otimizadas para aplicações inovadoras, e o aperfeiçoamento de materiais já existentes, é um dos motivos da evolução técnica e científica atual. Uma classe muito importante e em constante desenvolvimento são os materiais luminescentes baseados em espécies moleculares emissoras tais como: corantes orgânicos e complexos de metais de transição e de lantanídeos, os quais têm despertado crescente interesse para aplicações médicas, biológicas e tecnológicas (lasers, sensores, OLEDs, etc).<sup>1</sup>

### 2.2 Luminescência

O termo luminescência foi criado pelo físico alemão Eilhardt Wiedemann em 1888, para descrever “Todos os fenômenos luminosos os quais não são apenas condicionados por aumento de temperatura”.<sup>2</sup> Atualmente, a luminescência é mais precisamente definida pela IUPAC como: “A emissão espontânea de radiação de uma espécie eletronicamente ou vibracionalmente excitada sem estar em equilíbrio térmico com o ambiente”. Essa emissão pode acontecer na região do ultravioleta, do visível ou do infravermelho. O comprimento de onda de luz emitido é específico do material luminescente e o

tipo de luminescência pode ser classificado de acordo com o modo de excitação (Tabela 1).<sup>2, 3</sup>

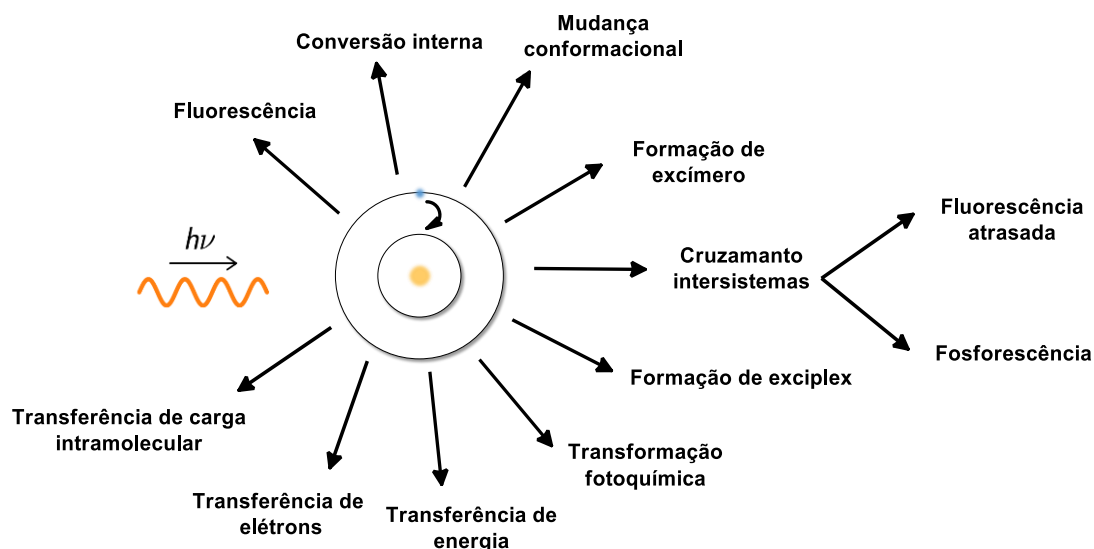
**Tabela 1.** Alguns tipos de luminescência e seus respectivos modos de excitação.

Fenômeno	Modo de excitação
Bioluminescência	Processos bioquímicos <i>In vivo</i>
Eletroluminescência	Campo elétrico
Fotoluminescência	Absorção de luz (fótons)
Quimiluminescência	Processos químicos (por exemplo, oxidação)
Termoluminescência	Energia térmica

**Fonte:** Tabela adaptada de VALEUR, 2012.

Uma vez que a molécula esteja excitada, esta tende a retroceder para o estado de menor energia através da emissão da energia absorvida. Contudo, outros percursos são possíveis e estão apresentados na Figura 1.<sup>2</sup>

**Figura 1.** Possíveis processos de emissão de uma molécula fotoexcitada.



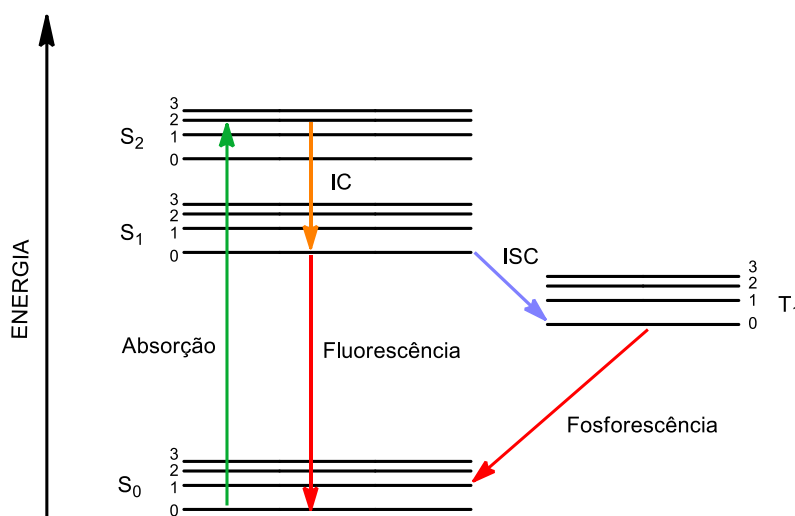
**Fonte:** Adaptado de VALEUR, 2012.



### 2.2.1 Fotoluminescência

A luminescência originada pela absorção de radiação eletromagnética é denominada fotoluminescência que pode ser compreendida pelo uso do diagrama de Perrin-Jablonski (Figura 2).<sup>4</sup>

**Figura 2.** Diagrama de Perrin-Jablonski demonstrando os possíveis processos de absorção e emissão de uma molécula excitada.



**Fonte:** Adaptado de VALEUR, 2012.

Quando uma molécula absorve um fóton de energia apropriado, ela pode passar do estado fundamental S<sub>0</sub> para um dos estados vibracionais do estado excitado de mesma multiplicidade. Através de um processo de relaxamento vibracional, com duração de 10<sup>-14</sup> a 10<sup>-11</sup> s, que não envolve a emissão de radiação, a molécula normalmente é conduzida para o primeiro nível vibracional do estado singlete S<sub>1</sub>. As transições não-radiativas entre os estados de mesma multiplicidade (S<sub>2</sub>→S<sub>1</sub> e S<sub>1</sub>→S<sub>0</sub>) são denominadas de conversão interna (IC) e podem ocorrer em decorrência da transferência de energia vibracional para outras moléculas, como as do solvente, através de colisões.<sup>5</sup>

O processo de fluorescência é o decaimento radiativo de um estado excitado de mesma multiplicidade que a do estado fundamental e ocorre quando as condições forem favoráveis. Como a transição é permitida por spin, os tempos de vida dos estados excitados nos processos de fluorescência são pequenos, da ordem de 10<sup>-9</sup> a 10<sup>-6</sup> s (ns a μs). Quando há possibilidade de acoplamento spin-

órbita, a transição eletrônica não-radiativa entre estados excitados de diferente multiplicidade ( $S_1 \rightarrow T_1$ ) denominada de cruzamento intersistema (ISC) pode acontecer. Deste modo, pode ocorrer uma transição eletrônica de distinta multiplicidade de spin ( $T_1 \rightarrow S_0$ ), de longa duração ( $10^{-6}$  a  $10^2$  s), seguida de emissão de fóton, o qual caracteriza a fosforescência. A banda de emissão da fosforescência é geralmente deslocada para maiores comprimentos de onda (mais baixa energia) relativos à fluorescência pois o estado  $T_1$  é mais estável do que o  $S_1$ .<sup>5,6,7</sup>

### **2.2.2 Parâmetros que afetam o sinal da fluorescência e da fosforescência**

Entre os fatores externos passíveis de influenciar o processo de fluorescência estão a temperatura, os efeitos de diferentes grupos doadores ou retiradores e o solvente. Uma elevação da temperatura leva a um aumento da energia cinética, e assim, um aumento da probabilidade de colisões no estado excitado aumentando as conversões internas e, em consequência, diminuindo a eficácia da emissão. No que concerne aos substituintes, grupos doadores ou retiradores de elétrons podem interferir nas propriedades luminescentes. As interações soluto-solvente podem afetar de maneira significativa o sinal da fluorescência por processos complexos, com o grau de perturbação dependendo do pH, da solvatação, da possibilidade de formar ligações de hidrogênio, da viscosidade, da força iônica, da polaridade do solvente, entre outros.<sup>8</sup> Além disso, a interação de espécies químicas com as espécies luminescentes pode reduzir ou até mesmo suprimir sua emissão. Este fenômeno de desativação do estado excitado é denominado de “*quenching*”. Neste aspecto, a presença de oxigênio molecular é relevante, pois o oxigênio de seu estado tripleto nativo ( $^3\Sigma$ ) possui dois estados excitados singlete conhecidos, oxigênio  $^1\Delta$  e oxigênio  $^1\Sigma$ , cujas energias de excitação são de aproximadamente 96 e 159 kJ mol<sup>-1</sup>, respectivamente. Assim, moléculas excitadas que possuam energia maior ou igual a 96 kJ mol<sup>-1</sup>, podem ter sua luminescência suprimida pela transferência de energia para o oxigênio tripleto, produzindo o oxigênio singlete ( $^1\Delta$ ).<sup>9,10,11</sup>

Além desses parâmetros, pela regra de seleção do spin apenas as transições entre dois estados de mesma multiplicidade são permitidas, logo transições entre estados singletos e tripletos são proibidas. Contudo, a transição

entre estados singleto e tripleto é plausível desde que haja um envolvimento de estados singletos e tripletos impuros. Esta mistura tem sua origem em efeitos relativísticos e na interação entre o campo magnético gerado pelo orbital e o campo magnético intrínseco do elétron, sendo este fenômeno denominado de acoplamento spin-órbita.<sup>2,12</sup> Pelo fato das perturbações serem decorrentes do campo magnético formado próximo do núcleo e sendo a magnitude deste campo diretamente proporcional à massa nuclear, as perturbações são chamadas de efeito do átomo pesado, uma vez que em átomos leves o fenômeno é pouco evidenciado. Adicionalmente, o aumento da fosforescência em função do átomo pesado pode ser induzido pela presença destes em ligantes (efeito interno) ou por sais inorgânicos de átomos pesados incorporados na matriz de uma amostra (efeito externo).<sup>13</sup>

### 2.3 Relação entre a luminescência e a fabricação de OLEDs

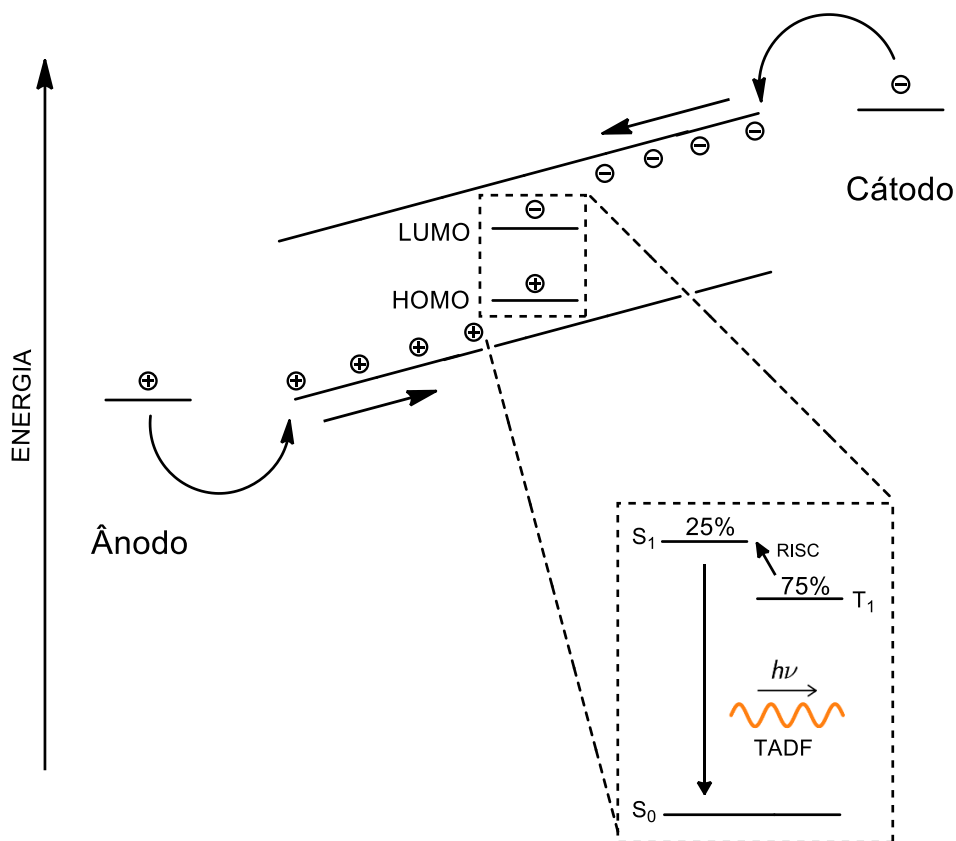
A eletroluminescência é a conversão de energia elétrica em radiação luminosa em um meio sólido, gás ou plasma.<sup>14</sup> Os OLEDs são dispositivos emissores de luz que utilizam esse princípio. Estes são construídos a partir da sobreposição de camadas diferentes de filmes moleculares depositados entre dois eletrodos. O tipo de deposição varia em função do tipo de material escolhido, como evaporação térmica resistiva ou técnicas de deposição por vias úmidas, como *spin coating* e Langmuir-Blogett.<sup>15</sup>

Para estes dispositivos, ao se aplicar uma voltagem externa entre os eletrodos, buracos são injetados pelo ânodo (análogo ao remover um elétron), e portadores de carga negativa (elétrons) são injetados pelo cátodo. Uma vez injetados no material, os portadores de carga são transportados através de suas respectivas camadas moleculares. Geralmente, o transporte acontece por “saltos” (do inglês *hopping*) entre o HOMO e o LUMO, ou respectivamente pelo primeiro nível da banda de valência e condução dos semicondutores. Após o processo de transporte dos portadores, elétrons e buracos se encontram em uma região que idealmente deve estar na camada eletroluminescente (zona de recombinação) e, em seguida, se recombinam dando origem a um estado ligado neutro chamado éxciton. A energia proveniente dos éxcitons pode ser então transmitida para o material eletroluminescente, excitando-o tanto para um estado

singleto ou tripleto, geralmente na proporção estatística de 1:3. A emissão ocorre através do decaimento destes estados para estados de menor energia (normalmente o fundamental). A diferença de energia entre estes estados é que define a cor a ser emitida.<sup>16</sup>

Assim, se a energia dos éxcitons de tripleto não participar do processo de luminescência do material, haverá uma limitação importante nos OLEDs fabricados cuja eficiência máxima será de 25%. Entretanto, os compostos eletroluminescentes no qual podem ocorrer a fluorescência atrasada termicamente ativada ou a fosforescência podem atingir rendimento teórico de aproximadamente 100% (Figura 3). Deste modo, a elaboração de OLEDs utilizando complexos metálicos que promovem cruzamento intersistemas devido ao acoplamento spin-órbita é promissor por permitir o desenvolvimento de dispositivos altamente eficientes.<sup>17</sup>

**Figura 3.** Mecanismo de *hopping* e emissão por fluorescência atrasada termicamente ativada.



**Fonte:** Adaptado de TEIXEIRA, 2014.

## 2.4 Complexos luminescentes aplicados a OLEDs

Desde os primeiros esforços de Tang e van Slyke com o Alq3 os estudos de complexos metálicos contendo centros metálicos principalmente de Zn(II), Al(III), Ir(III) e Pt(II) com propriedades luminescentes têm-se desenvolvido rapidamente de modo que o entendimento da correlação entre a estrutura e atividade dos complexos tem permitido o desenvolvimento de eficientes dispositivos emissores com preços moderados.<sup>18</sup>

Os complexos utilizando Ir(III) e Pt(II) são os mais amplamente utilizados atualmente devido a emissão desses complexos comumente apresentar fosforescência, o que aumenta significativamente o rendimento dos dispositivos construídos. Contudo, um dos desafios fundamentais na fabricação de OLEDs, é a substituição desses metais raros utilizados por materiais facilmente disponíveis.<sup>19,20,21</sup>

## 2.5 Complexos luminescentes de cobre(I) aplicados a OLEDs

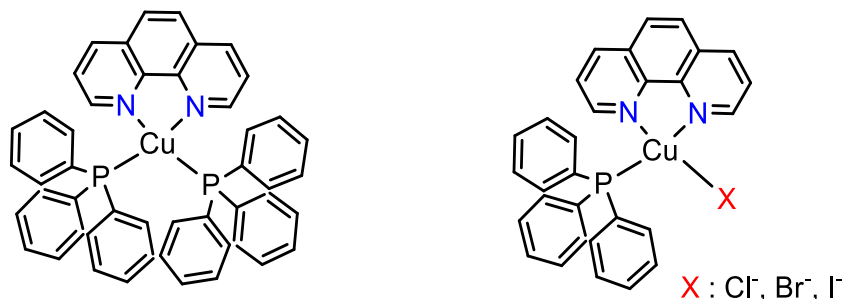
Recentemente, as pesquisas utilizando cobre, um metal abundante na crosta terrestre, têm ganhado uma atratividade maior devido a complexos deste metal apresentarem características para aplicações em OLEDs. Esse interesse em complexos de cobre deve-se principalmente a diversidade de possibilidades estruturais que podem ser obtidas possibilitando a investigação da correlação entre estrutura e propriedades fotofísicas.<sup>22,23</sup>

Devido à sua estrutura eletrônica, apenas os complexos contendo íon cobre(I) são emissores apropriados em dispositivos luminescentes. Entretanto, muitos destes complexos são intrinsecamente sensíveis, podendo potencialmente se dissociar em solução, formar outros compostos e apresentar vulnerabilidade ao oxigênio e à água.<sup>23,24</sup> Juntamente, a maioria dos complexos tetraédricos de cobre(I) são submetidos a uma estrutura pseudo quadrado planar no estado excitado, o que causa um subsequente decaimento não radiativo e um decaimento do rendimento quântico.<sup>21</sup>

Várias estratégias vêm sendo aplicadas para explorar o controle na obtenção dos complexos de cobre(I). Uma abordagem é a utilização de ligantes N-heterocíclicos, que tem melhorado as propriedades luminescentes dos

complexos de cobre(I) por estas serem afetadas pelo efeito estérico, eletrônico e conformacional do ligante coordenado. Adicionalmente, o auxílio de ligantes tais como haletos e fosfinas tem mostrado uma influência positiva nas propriedades emissivas das espécies de Cu(I) (Figura 4).<sup>23,24,25</sup>

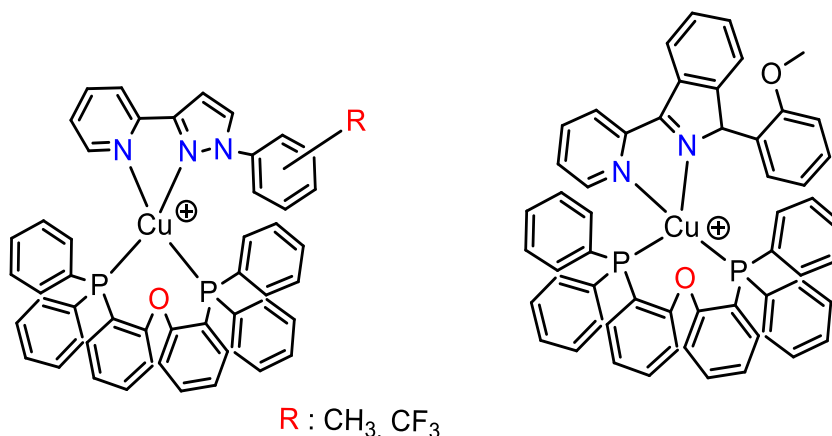
**Figura 4.** Complexos de cobre(I) com ligantes N-heterocíclicos, fosfinas e haletos descritos na literatura.



**Fonte:** Adaptado de ZHANG, K.; *et al.* (2014); STAROSTA *et al.* (2011).

Alguns complexos com essas características já publicados na literatura apresentaram propriedades fotofísicas promissoras para a aplicação em OLEDs como os complexos desenvolvidos por Zhang e colaboradores (2015) com emissões no azul e devido a TADF resultaram em rendimentos quânticos próximo a 1 no estado sólido. Outro complexo de cobre(I), recentemente publicado por Weber e colaboradores (2016), apresentou dupla emissão e devido à esta característica possibilitou a construção de um OLED com emissão de luz branca, que é o de maior interesse na área (Figura 5).<sup>17,26</sup>

**Figura 5.** Complexos de cobre(I) com diiminas e fosfinas descritos na literatura.



**Fonte:** Adaptado de ZHANG, Q.; *et al.* (2015); WEBER M.; *et al.* (2016).

Deste modo, o desafio para a fabricação de OLEDs com uma relação custo-eficiência adequada utilizando complexos luminescentes de cobre(I) na camada emissiva é de estabelecer estruturas com alta estabilidade que atendem a essas demandas e obter um conjunto complexo-solução adequada para o processamento, maximizando a eficiência e o tempo de vida do dispositivo.

Com estas justificativas, este trabalho visa a síntese e a caracterização de dois novos complexos de Cu(I), e que através do estudo das propriedades fotofísicas e teóricas, busca potencializar a emissão para possíveis aplicações em OLEDs.

### 3 OBJETIVOS

#### 3.1 Objetivo Geral

Promover a síntese e caracterização de complexos de Cu(I) contendo ligantes derivados da 1,10-fenantrolina e fosfinas, juntamente da avaliação das propriedades luminescentes com a adição de um átomo pesado no ligante para a aplicação em OLEDs.

#### 3.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar os ligantes [1,2,5]tiadiazol[3,4-*f*]-1,10-fenantrolina (TDZP) e [1,2,5]selenodiazol[3,4-*f*]-1,10-fenantrolina (PhenSe);
- Caracterizar os ligantes [1,2,5]tiadiazol[3,4-*f*]-1,10-fenantrolina e [1,2,5]selenodiazol[3,4-*f*]-1,10-fenantrolina por espectroscopia no infravermelho (IR) e espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio ( $^1\text{H}$  NMR);
- Obter os complexos de Cu(I) utilizando os ligantes sintetizados;
- Caracterizar os compostos de coordenação por espectroscopia no infravermelho (IR), espectroscopia eletrônica (UV-Vis), espectroscopia de luminescência, espectrometria de massas de alta resolução (ESI-MS) e difratometria de raios-X;
- Determinar o tempo de vida do estado excitado e o rendimento quântico dos complexos obtidos;
- Calcular, utilizando da Teoria do Funcional de Densidade, as estruturas moleculares otimizadas e as estruturas eletrônicas para os complexos sintetizados e correlacionar parâmetros teóricos com a atividade experimental.



## 4 METODOLOGIA

### 4.1. Materiais e Reagentes

Os seguintes reagentes, materiais, gases e solventes, empregados nas sínteses e análises, foram adquiridos de fontes comerciais e utilizados sem purificação prévia: 1,1'-[(óxido-2,1-fenileno)]bis[1,1-difenil-fosfina] (Aldrich), 1,10-fenantrolina monohidratada (Aldrich), ácido clorídrico (Vetec), ácido nítrico (Vetec), ácido sulfúrico (Vetec), brometo de potássio grau espectroscópico (Aldrich), carbonato de bário (Aldrich), celite 545 (Aldrich), cloridrato de hidroxilamina (Aldrich), cobre metálico (Aldrich), dióxido de selênio (Aldrich), hidrazina monohidrato (Acros), hidróxido de sódio (Vetec), paládio carbono 10% (Aldrich), peneira molecular 3 Å (Aldrich), sulfato de sódio anidro (Vetec), tetrafluorborato de cobre(II) (Aldrich), argônio 5.0, acetona PA (Vetec), acetonitrila PA (Vetec), acetonitrila grau espectroscópico (Vetec), clorofórmio deuterado (Aldrich), clorofórmio PA (Vetec), diclorometano PA (Vetec), diclorometano grau espectroscópico (Vetec), etanol absoluto (Vetec), éter etílico PA (Vetec), metanol PA (Vetec), tetrahidrofurano PA (Vetec).

Foram purificados previamente os seguintes reagentes: cloreto de tionila e trietilamina (destilado simples à pressão reduzida). O composto tetrafluorborato de tetrakisacetoneitrilacobre(I) foi sintetizado, purificado e caracterizado de acordo com os procedimentos descritos na literatura.<sup>27</sup>

### 4.2 Métodos e Instrumentação

#### 4.2.1 Espectroscopia na região do Infravermelho (IR)

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro Perkin Elmer Spectrum 100, na região de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup> no Laboratório de Bioinorgânica e Cristalografia, no Departamento de Química – UFSC. As amostras sólidas foram analisadas em pastilha de KBr (grau espectroscópico).

#### **4.2.2 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (NMR)**

Os espectros de  $^1\text{H}$  NMR dos ligantes foram obtidos em um espectrômetro Bruker – AC 200 MHz, na Central de Análises do Departamento de Química – UFSC. Os deslocamentos químicos ( $\delta$ ) de hidrogênio foram registrados em ppm utilizando como referência interna tetrametilsilano (TMS,  $\delta = 0,00$  ppm), e empregando solventes deuterados.

#### **4.2.3 Espectroscopia Eletrônica (UV-Vis)**

Os espectros eletrônicos nas regiões do ultravioleta, visível e infravermelho próximo foram obtidos para todos os complexos em um espectrofotômetro Perkin-Elmer modelo Lambda-750, no Laboratório de Bioinorgânica e Cristalografia, no Departamento de Química – UFSC. As análises foram realizadas utilizando solventes de grau espectroscópico e cubetas de quartzo com capacidade para 1,0 mL e 1,00 cm de caminho óptico.

#### **4.2.4 Espectroscopia de Luminescência**

Os espectros de emissão foram obtidos em solução em um espectrofotômetro de fluorescência Varian Cary Eclipse, no Laboratório de Bioinorgânica e Cristalografia, no Departamento de Química – UFSC. As análises foram realizadas empregando solventes de grau espectroscópico e cubetas de quartzo com capacidade para 3,0 mL e 1,00 cm de caminho óptico a 25 °C.

#### **4.2.5. Rendimento quântico**

Os rendimentos quânticos absolutos dos complexos foram calculados pelo Prof. Dr. Fábio Miranda no Instituto de Química da Universidade Fluminense. Os dados foram obtidos em um Fluorímetro Edinburgh FLS980 equipado com esfera integradora.

#### **4.2.6. Tempo de vida no estado excitado**

Os tempos de vida no estado excitado dos complexos foram obtidos pelo Prof. Dr. Fábio Miranda no Instituto de Química da Universidade Fluminense. As análises de decaimento do tempo de vida do estado excitado foram obtidas no sistema de espectroscopia resolvida no tempo do LAME, o sistema foi configurado em modo *homebuilt*, tendo resolução temporal de 2,5 ns e possuindo os seguintes componentes: Laser pulsado Nd:YAG BRILLIANT-B da Quantel, 1054 nm, 5 ns de pulso com Segundo Harmônico (532 nm, 400 mJ) e Terceiro Harmônico (355 nm, 185 mJ), 2 Monocromadores Oriel Cornerstone™ 260 1/4 m, 1 Atenuador, 1 Fotomultiplicadora para a região UV-Vis (185-850 nm, 1,2 ns), 1 Osciloscópio (LeCroy Wavesurfer 44MXs-B, 400 MHz), 1 Lâmpada de xenônio contínua de 150W, Amplificador de baixo ruído de 1MHz (Stanford SR560), 1 Medidor de potência, 1 Detector piroelétrico, Software LabView (National Instruments) e componentes ópticos da Newport, o desenho e o modo de operação estão descritos no trabalho de mestrado do discente Adalberto Alves da Silva Neto.

#### **4.2.7 Espectrometria de Massa**

As análises de espectrometria de massa com ionização via eletrospray (ESI-MS) dos complexos foram executadas em um equipamento Amazon - Ion Trap ESI-MS do Centro de Biologia Molecular (CEBIME) – UFSC. As análises foram realizadas em soluções com solventes de grau espectroscópico, com concentração em torno de 500 nM e vazão de 180  $\mu\text{L min}^{-1}$ .

#### **4.2.8 Difratometria de raios-X**

A análise por difratometria de raios-X foi realizada na Central de Análises do Departamento de Química – UFSC. Os dados foram coletados em um difratômetro Bruker APEX II DUO usando radiação gerada por um tubo de molibdênio ( $\text{MoK}\alpha$   $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ) e monocromador de grafite. Durante a análise a amostra foi mantida à temperatura de 200K. A estrutura cristalina foi resolvida através dos métodos diretos e refinada pelo método dos mínimos quadrados com

matriz completa, utilizando-se os programas SIR97 e SHELXL-97 respectivamente.<sup>28,29</sup> As representações gráficas das estruturas moleculares foram geradas utilizando o programa PLATON.<sup>30</sup>

#### 4.2.9 Cálculos teóricos

Todos os cálculos descritos a seguir foram realizados pelo programa gratuito ORCA, utilizando o funcional de correlação e troca aqui referido como PBE0 revisado por ZHANG e YANG.<sup>31,32</sup> O conjunto de funções de base escolhido foi DEF2-SVP para os átomos leves, DEF2-TZVP para o centro metálico de Cu(I) e DEF2-TZVP(-F) os átomos de fósforo e nitrogênios coordenados. As otimizações da geometria para os complexos de Cu(I) ( $t_{2g}^6e_g^4$ ) foram feitas no nível de teoria DFT / PBE, começando a partir da estrutura resolvida por cristalografia de Raios-X, com critérios de convergência do SCF e da geometria tidos como “Tight”. Os cálculos no ponto para estados eletrônicos tripleto foram realizados utilizando as mesmas geometrias obtidas na otimização das estruturas. Para incluir os efeitos do solvente, todos os cálculos utilizaram a abordagem “*conductor-like screening model*” (COSMO) desenvolvida por KLAMT.<sup>33</sup> Nesta abordagem, o solvente que no caso era diclorometano, é representado por um dielétrico polarizável contínuo.

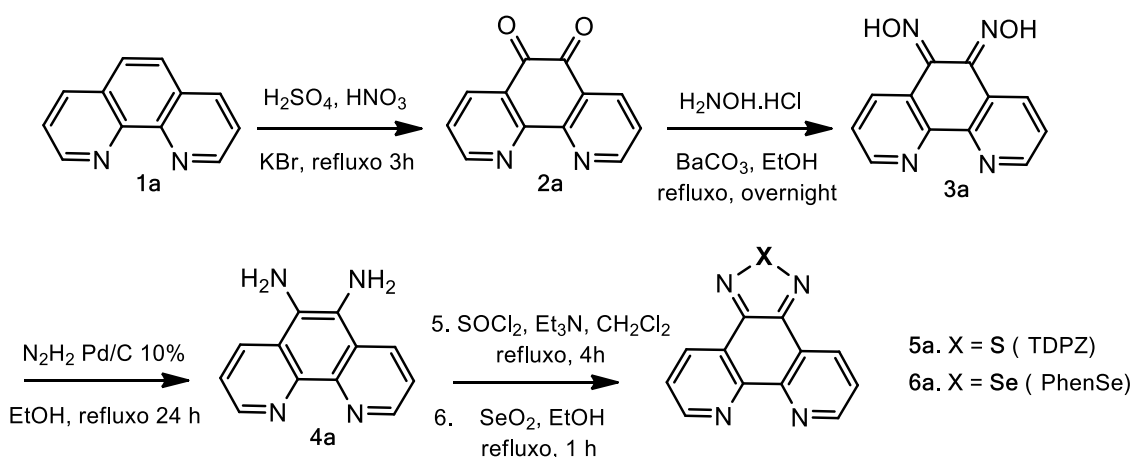
### 4.3 Procedimento Experimental

Os ligantes TDZP e PhenSe utilizados foram sintetizados e purificados de acordo com rotas sintéticas previamente descrita e caracterizados por infravermelho e  $^1\text{H}$  NMR. O ligante 1,10-fenantrolina foi obtido de fontes comerciais e utilizado diretamente sem purificação. Os complexos **1**, **2** e **3** foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho, UV-Vis e luminescência e espectrometria de massas de alta resolução. Ainda, de todos os complexos foram obtidos cristais adequados e a estrutura destes foram resolvidas por cristalografia de Raios-X.

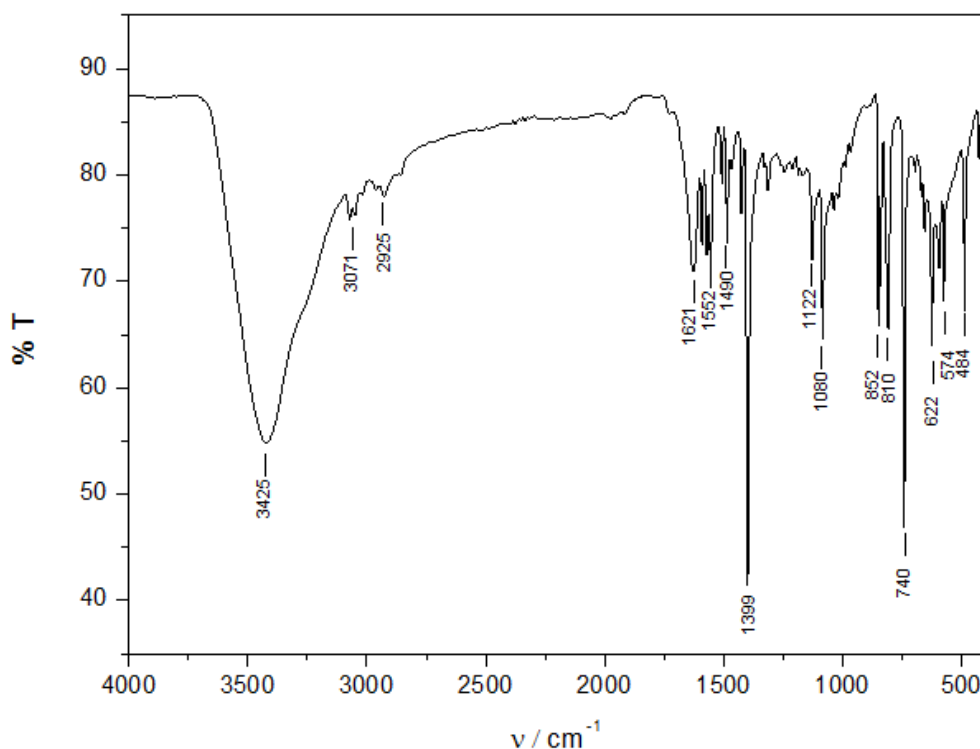
### 4.3.1 Síntese dos ligantes

Os ligantes finais TDZP e PhenSe derivados da 1,10-fenantrolina, foram sintetizados, purificados e caracterizados de acordo com metodologia proposta por BRAGA *et al.* (2015). A sequência de etapas que foi seguida é apresentada no esquema da Figura 6.<sup>34</sup> A primeira etapa consiste de uma oxidação da 1,10-fenantrolina, **1a**, utilizando uma mistura de ácidos nítrico e sulfúrico, com brometo de potássio para a obtenção da 1,10-fenantrolina-5,6-diona, **2a**. Na segunda etapa, a conversão da dicetona em sua dioxima correspondente utilizando cloridrato de hidroxilamina e carbonato de bário obtendo a 1,10-fenantrolina-5,6-dioxima, **3a**. Na quarta etapa a hidrogenação catalítica da dioxima empregando Pd/C com catalisador e hidrazina como fonte de H<sub>2</sub>, tendo como produto a 1,10-fenantrolina-5,6-diamina, **4a**. O TDZP (**5a**) e PhenSe (**6a**) foram sintetizados pela ciclização utilizando cloreto de tionila e dióxido de selênio. Os espectros de IR e <sup>1</sup>H NMR obtidos para os ligantes estão apresentados nas Figuras 7-10.

**Figura 6.** Esquema da síntese dos ligantes TDPZ e PhenSe a partir da 1,10-fenantrolina.

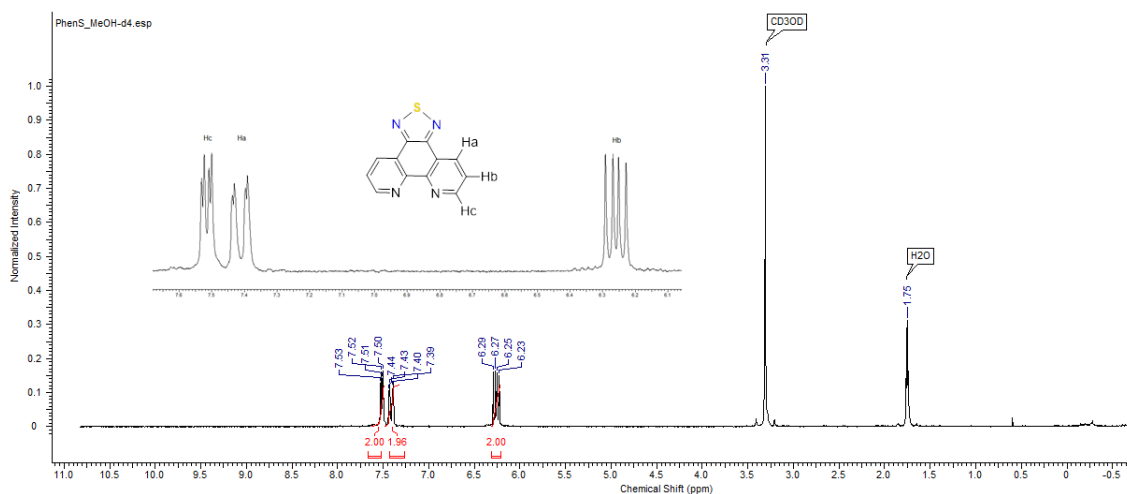


**Figura 7.** Espectro na região do IR em pastilha de KBr do composto TDZP.



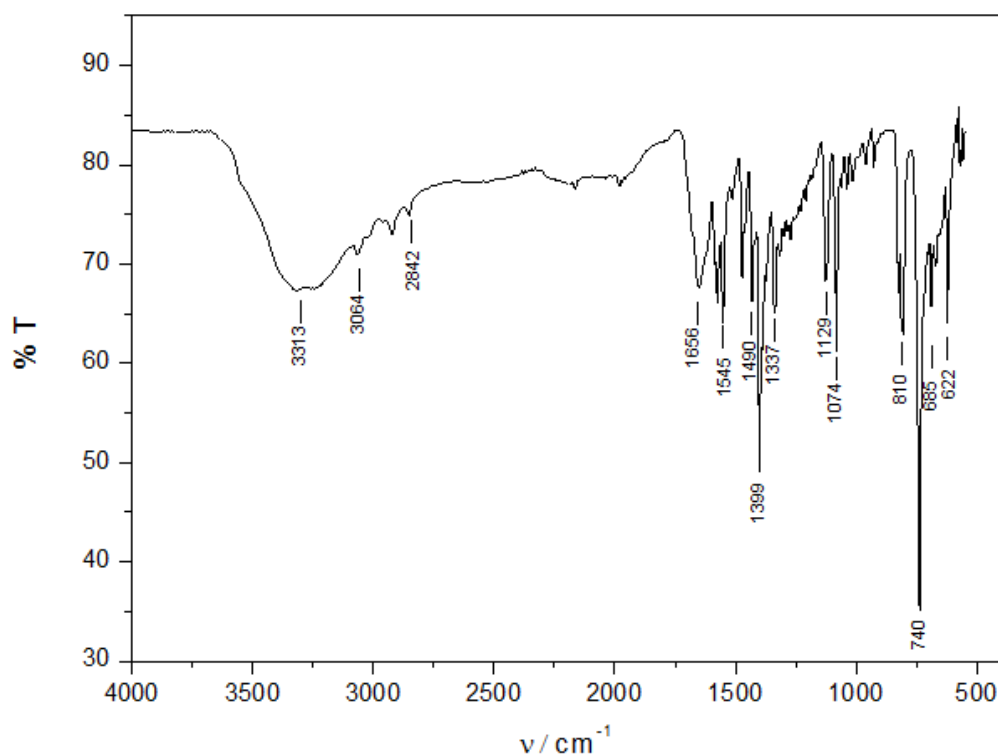
IV (KBr), em  $\text{cm}^{-1}$ :  $\nu$  (O-H) 3425,  $\nu$  (C-H<sub>ar</sub>) 3071 – 2925,  $\nu$  (C=N e C=C) 1621 – 1399;  $\delta$  (C-H<sub>ar</sub>) 852 - 484.

**Figura 8.** Espectro de  $^1\text{H}$  NMR em 200 MHz e  $\text{CD}_3\text{OD}$  do composto TDZP.



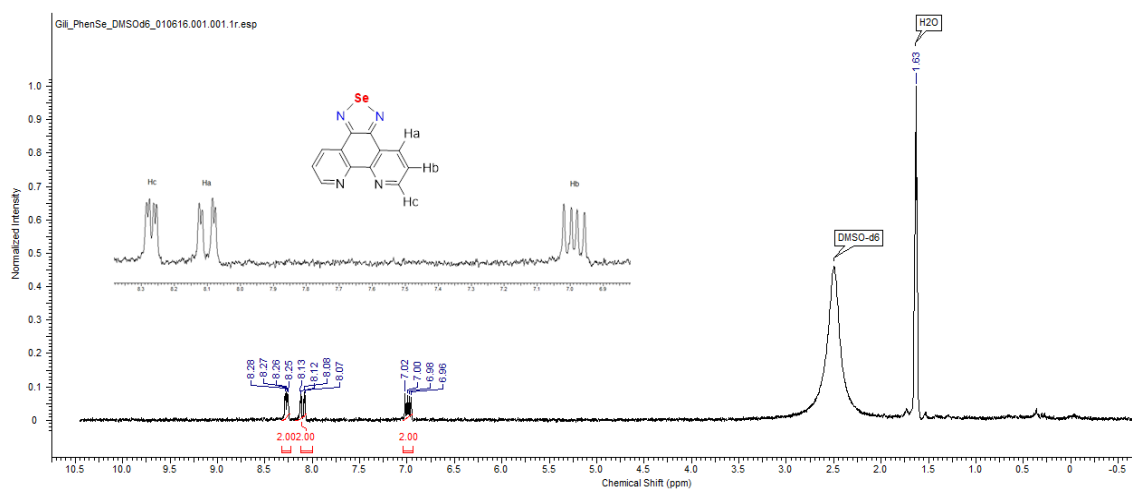
$^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$  : 7,52 (dd,  $J$  = 4 e 2 Hz, 2H); 7,42 (dd,  $J$  = 8,0 e 2 Hz, 2H); 6,26 (dd,  $J$  = 8,0 e 4 Hz, 2H) ppm.

**Figura 9.** Espectro na região do IR em pastilha de KBr do composto PhenSe.



IV (KBr), em  $\text{cm}^{-1}$ :  $\nu$  (O-H) 3313,  $\nu$  (C-H<sub>ar</sub>) 3064 – 2842,  $\nu$  (C=N e C=C) 1656 – 1399;  $\delta$  (C-H<sub>ar</sub>) 810 - 622.

**Figura 10.** Espectro de  $^1\text{H}$  NMR em 200 MHz e DMSO- $d_6$  do composto PhenSe.

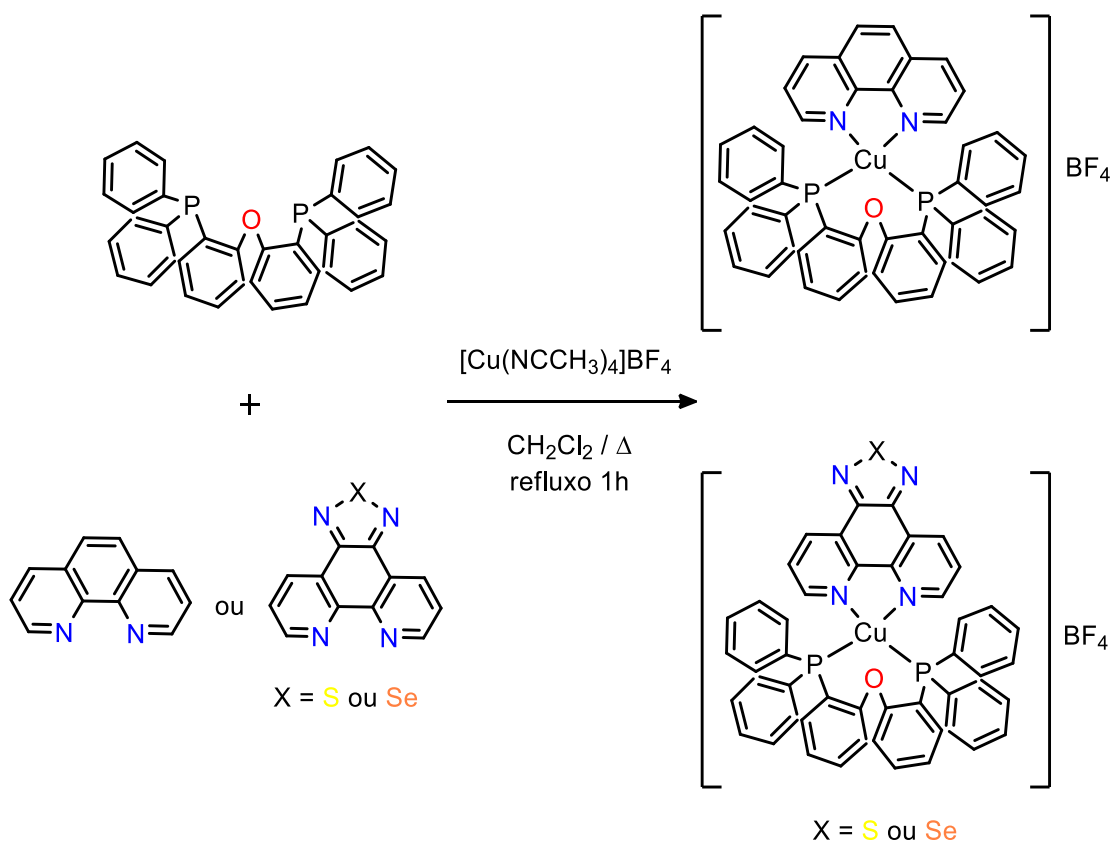


$^1\text{H}$  NMR (200 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  : 8,27 (dd,  $J$  = 4 e 2 Hz, 2H); 8,10 (dd,  $J$  = 8,0 e 2 Hz, 2H); 6,99 (dd,  $J$  = 8,0 e 4 Hz, 2H) ppm.

### 4.3.1 Síntese dos complexos de Cu(I)

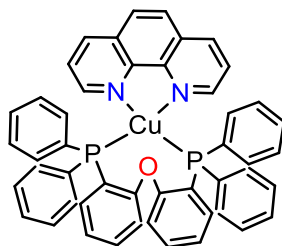
Os complexos de Cu(I) foram preparados de acordo com o procedimento proposto por ZHANG, K. *et al.* (2014). Em um balão de 125 mL sob atmosfera inerte, dissolveu-se em 20 mL de diclorometano 66 mg (0,2 mmol) do tetrafluorborato de tetrakisacetonicobreade(I) e 107 mg (0,4 mmol) do POP. A mistura resultante foi refluxada por 30 min. Após este período, 40 mg (0,2 mmol) de 1,10-fenantrolina foi adicionada e a mistura refluxada por mais meia hora. A solução resultante foi concentrada a vácuo e o produto recristalizado em tetrahidrofurano.<sup>35</sup> Para os outros dois complexos na etapa de síntese alterou-se o ligante fenatrolina pelo TDZP e PhenSe.

**Figura 11.** Esquema da síntese dos complexos de cobre(I) com os ligantes fenantrolina e fosfina.



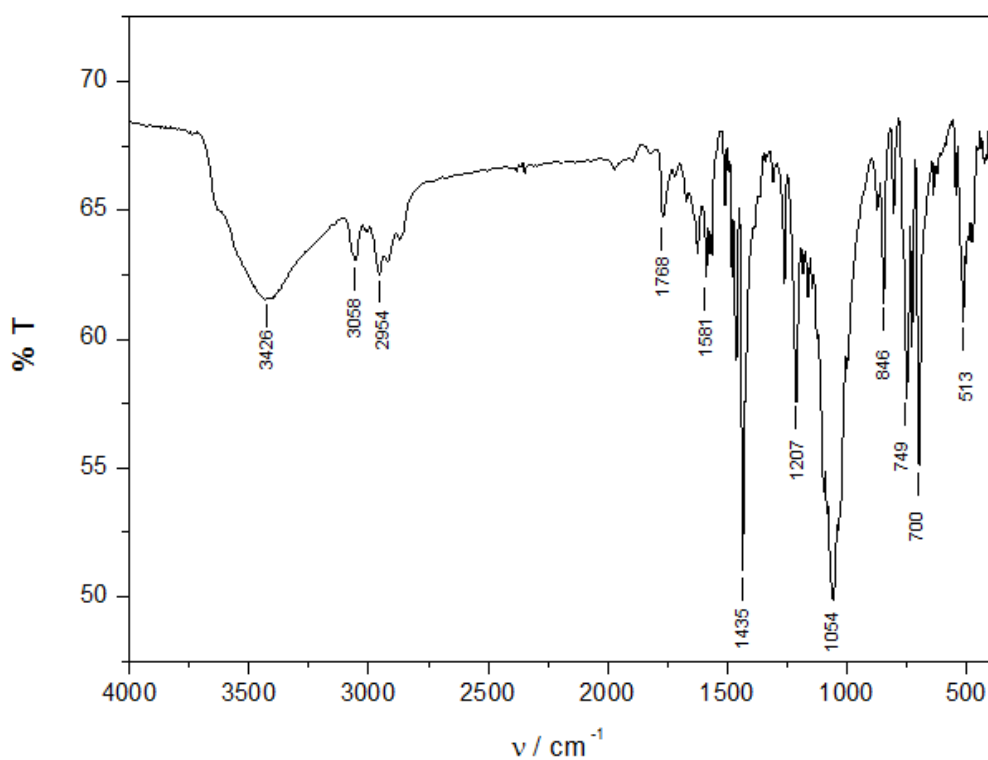


**[Cu(Phen)(POP)]BF<sub>4</sub> (1)**

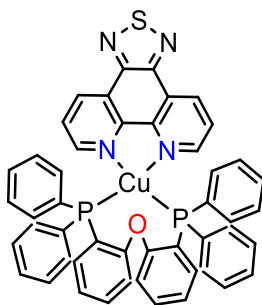


Sólido amarelo. Rendimento: 90 %.  $\lambda_{\text{máx}}$  em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> / nm (  $\epsilon$  / L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup> ): 391 (2.840) 268 (38.620). IV (KBr), em cm<sup>-1</sup>:  $\nu$  (C-H<sub>ar</sub>) 3058 – 2954,  $\nu$  (C=N e C=C) 1768 – 1435;  $\nu$  (C-O) 1207;  $\nu$  (B-F) 1054;  $\delta$  (C-H<sub>ar</sub>) 846 - 513. ESI HRMS: calculado para [C<sub>48</sub>H<sub>36</sub>CuN<sub>2</sub>OP<sub>2</sub>]<sup>+</sup> 781,1409, encontrado 781,1402.

**Figura 12.** Espectro na região do IR em pastilha de KBr do composto **1**.

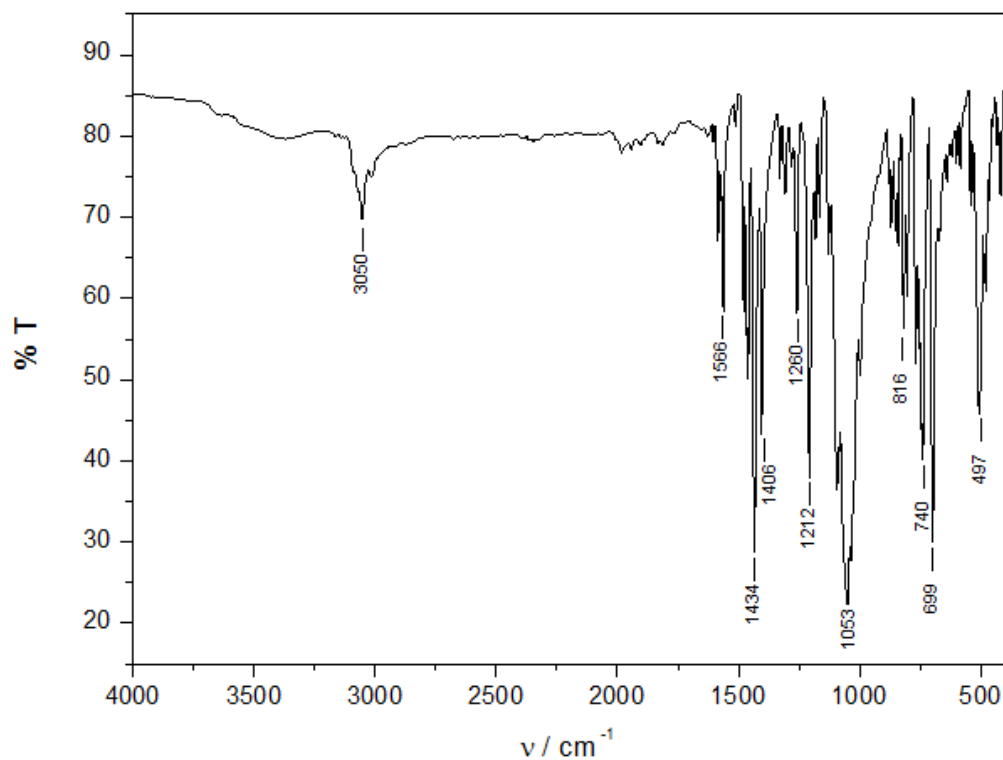


**[Cu(TDZP)(POP)]BF<sub>4</sub> (2)**

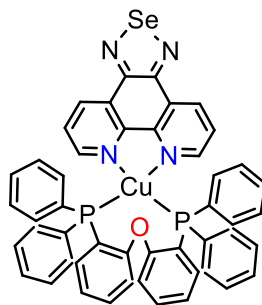


Sólido laranja. Rendimento: 93 %.  $\lambda_{\text{máx}}$  em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> / nm ( $\epsilon$  / L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>): 404 (3.881), 291 (33.653), 259 (59.894). IV (KBr), em cm<sup>-1</sup>:  $\nu$  (C-H<sub>ar</sub>) 3050,  $\nu$  (C=N e C=C) 1566 – 1260;  $\nu$  (C-O) 1212;  $\nu$  (B-F) 1053;  $\delta$  (C-H<sub>ar</sub>) 816 - 497. ESI HRMS: calculado para [C<sub>48</sub>H<sub>34</sub>CuN<sub>4</sub>OP<sub>2</sub>S]<sup>+</sup> 839,1224, encontrado 839,1201.

**Figura 13.** Espectro na região do IR em pastilha de KBr do composto **2**.

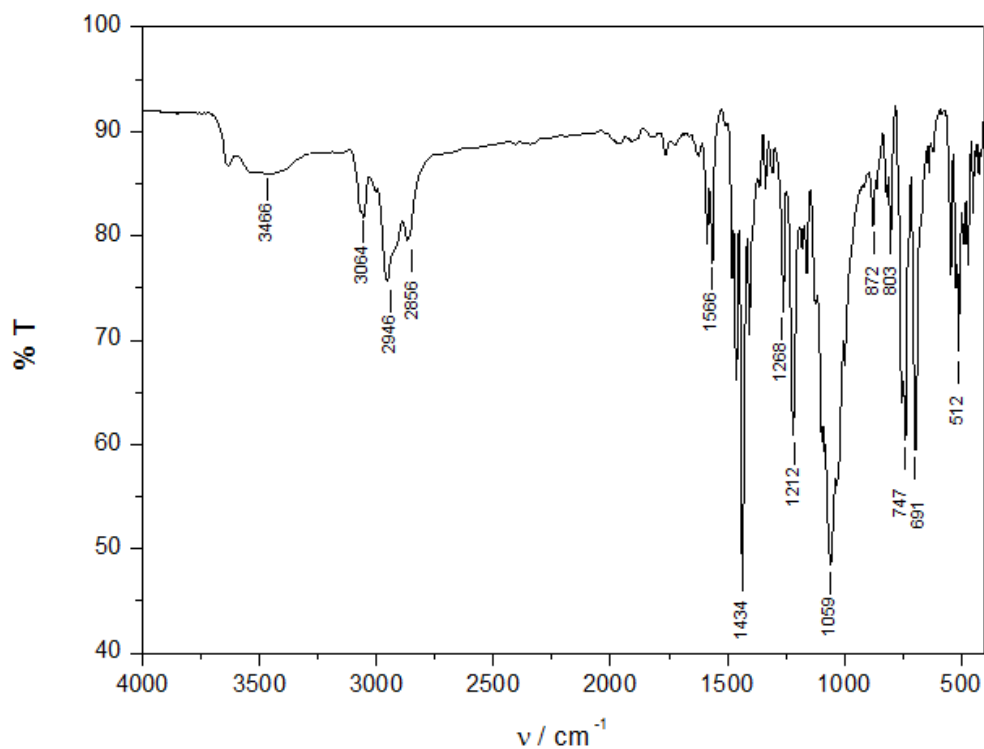


**[Cu(PhenSe)(POP)]BF<sub>4</sub> (3)**



Sólido laranja. Rendimento: 94 %.  $\lambda_{\text{máx}}$  em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> / nm (  $\epsilon$  / L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>): 396 (4.252), 341 (16.354), 264 (46.566). IV (KBr), em cm<sup>-1</sup>:  $\nu$  (C-H<sub>ar</sub>) 3064 – 2856,  $\nu$  (C=N e C=C) 1566 – 1268;  $\nu$  (C-O) 1212;  $\nu$  (B-F) 1059;  $\delta$  (C-H<sub>ar</sub>) 872 - 512. ESI HRMS: calculado para [C<sub>48</sub>H<sub>34</sub>CuN<sub>4</sub>OP<sub>2</sub>Se]<sup>+</sup> 887,0675, encontrado 886,0679.

**Figura 14.** Espectro na região do IR em pastilha de KBr do composto **3**.



## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Síntese dos complexos de Cu(I)

A síntese dos complexos de Cu(I) foi realizada pela solubilização do ligante fosfina em um balão de fundo redondo e adição do sal de Cu(I), sob atmosfera inerte. O íon Cu(I) é um cátion e desse modo um ácido de Lewis. Dentro desse conceito de acidez e basicidade, há a classificação de dureza e maciez, que foi introduzida por R. G. Pearson, e se baseia na tendência de polarizabilidade do íon. O POP, um ligante bidentado, que se coordena pelos átomos de fosforo, ou seja, na classificação de Person é uma base macia de modo a estabilizar o cobre com baixo estado de oxidação, um ácido macio. Uma maior estabilidade se dá quando um ácido macio e uma base macia, assim como, um ácido duro se liga a uma base dura quando coordenados, tendem a formar um par mais estável.<sup>5</sup> A reação sob atmosfera inerte, saturada com argônio, evita a presença de oxigênio e vapor de água, oxidantes que consumiriam o Cu(I) devido ao seu baixo potencial de oxidação.<sup>5,12</sup>

Após meia hora de refluxo adicionou-se o ligante fenantrolina pouco a pouco. A fenantrolina, também um ligante quelante, completa os sítios de coordenação do Cu(I) formando um complexo com geometria tetraédrica distorcida, já que ligantes  $\pi$ -aceptores como a fenantrolina e o POP favorecem a geometria tetraédrica devido as interações  $\pi$ -backbonding com os orbitais d, fora dos eixos, do centro metálico.<sup>12,36</sup>

A solução resultante do composto de coordenação foi então concentrada a vácuo, formando um pó cristalino, que após recristalização em tetrahidrofurano resultou na formação de monocristais adequados para estudos de difração de raios-X. O composto obtido também foi usado para as caracterizações por espectroscopia na região do UV-Vis, infravermelho e de luminescência, além da técnica de espectrometria de massas de alta resolução. Os dados cristalográficos facilitaram os cálculos teóricos realizados para correlacionar parâmetros teóricos com a atividade experimental.

## 5.2 Caracterização dos complexos de Cu(I)

### 5.2.1 Espectrofotometria na região do IR

A espectroscopia na região do IR é geralmente utilizada como uma análise preliminar e mostrou-se muito útil na caracterização inicial. Os complexos estudados apresentaram um espectro vibracional típico, com vibrações correspondentes a cada ligante coordenado e ao contra íon (Figuras 12 - 14). Os complexos analisados apresentaram bandas na região de  $1600 - 1250 \text{ cm}^{-1}$  associadas as vibrações C=C e C=N do ligante fenantrolina e do ligante fosfina coordenados. O aparecimento de uma banda em aproximadamente  $1200 \text{ cm}^{-1}$  para os complexos é referente a banda associada a vibração da ligação C-O, do ligante POP. Juntamente, outro indício para a formação do complexo é a presença de uma banda forte em  $1050 \text{ cm}^{-1}$ , típica de vibração B-F do contra íon tetrafluorborato.<sup>37,38</sup>

### 5.2.2 Espectrometria de massas

A espectrometria de massas com ionização por eletrospray apresenta-se como uma técnica de análise aplicada com sucesso na caracterização de ligantes e complexos em solução, ao produzir íons em fase gasosa diretamente da solução contendo o composto a ser analisado, obtendo-se assim informações qualitativas acerca das espécies carregadas existentes em solução.

Os complexos foram estudados em solução de acetonitrila pura (grau MS) a  $500 \text{ nmol L}^{-1}$ , observando-se um conjunto de sinais referentes ao cátion monovalente contendo cobre em sua composição, de acordo com a distribuição isotópica deste elemento. Os resultados obtidos nos espectros de massas para os complexos **1**, **2** e **3** estão resumidos na Tabela 2. Os espectros de massas e as simulações de distribuição isotópica estão contidos nas Figuras 25 a 30 do Apêndice.

**Tabela 2.** Espécies referentes ao íon molecular dos complexos e relação  $m/z$  calculada e experimental.

<b>Cátion complexo</b>	<b><math>m/z</math></b>	<b><math>m/z</math> calculado</b>	<b>Abundância relativa</b>
[CuPhen(POP)] <sup>+</sup>	781,1402	781,1409	100
[CuPhenS(POP)] <sup>+</sup>	839,1201	839,1224	100
[CuPhenSe(POP)] <sup>+</sup>	886,0679	887,0675	100

A principal característica observada nos espectros de massas dos complexos obtidos é a pequena fragmentação, a qual permite a identificação do íon molecular e as espécies mais estáveis frente aos processos de ionização. Além disso, pela espectrometria de massa confirmou-se a massa do íon de carga +1 de cada complexo, já que para espécies com carga +1, a diferença entre um pico e outro é sempre de uma unidade.

O espectro do composto **1** apresentou um conjunto de picos em  $m/z$  781,1598. Este sinal foi atribuído ao sistema [CuPhen(POP)]<sup>+</sup>, que corresponde ao íon molecular do complexo e ao pico base. Além desse, um segundo fragmento foi identificado em  $m/z$  601,0704 correspondentes ao íon molecular menos o ligante fenantrolina, conforme a Figura 25 e 26 do Apêndice I.

Para o complexo **2**, o espectro apresentou um conjunto de picos em  $m/z$  839,1101. Este sinal foi atribuído ao sistema [Cu(TDZP)(POP)]<sup>+</sup>, que corresponde ao íon molecular do complexo e ao pico base. Além desse, um segundo fragmento foi identificado em  $m/z$  601,0699 correspondentes ao íon molecular menos o ligante TDZP, conforme a Figura 27 e 28 do Apêndice I.

Por último, para o complexo **3**, o espectro apresentou um conjunto de picos em  $m/z$  886,9999. Este sinal foi atribuído ao sistema [Cu(PhenSe)(POP)]<sup>+</sup>, que corresponde ao íon molecular do complexo e ao pico base. Além desse, um segundo fragmento foi identificado em  $m/z$  601,0701 correspondentes ao íon molecular menos o ligante PhenSe, conforme a Figura 29 e 30 do Apêndice I.

### 5.2.3 Difratometria de raios-X

Outra técnica experimental que auxiliou na confirmação das estruturas dos complexos foi a difratometria de raios-X. As estruturas cristalinas obtidas consistem de um cátion complexo, com um ânion tetrafluorborato atuando como contra íon. As distâncias e ângulos de ligação selecionados para os complexos estão na Tabela 3 e os dados cristalográficos do refinamento da estrutura dos complexos nas Tabelas 12 e 13 do Apêndice I.

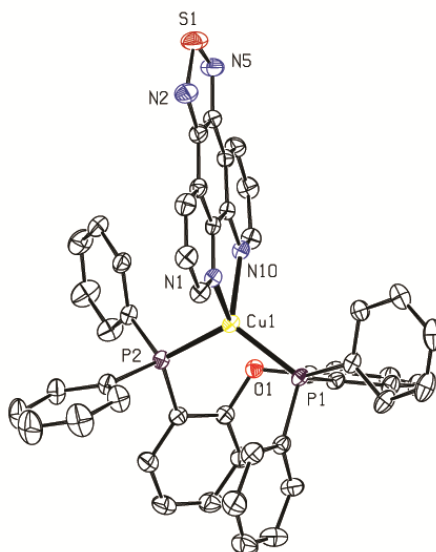
**Tabela 3.** Comprimentos de ligação e ângulos de ligação selecionados para os complexos.

	1 <sup>a</sup>	2	3
Cu-N10	2,071	2,0716(13)	2,070(3)
Cu-N1	2,063	2,0586(12)	2,040(3)
Cu-P1	2,261	2,2238(4)	2,2567(8)
Cu-P2	2,231	2,2546(4)	2,2197(8)
Cu...O	3,205	3,039	3,105
N10-Cu-N1	80,83	80,75(5)	81,11(10)
P1-Cu-P2	110,81	112,573(15)	117,47(3)
P1-Cu-N1	108,12	119,99(4)	107,31(8)
P1-Cu-N10	109,08	117,85(4)	104,20(8)

<sup>a</sup> Valores adaptados de ZHANG, K. *et al* (2014).

O complexo **2** cristaliza na forma de monocristais alaranjados pertencentes ao sistema triclínico e grupo espacial P-1. A análise por difração de raios-X revelou que o íon Cu(I) encontra-se tetracoordenado aos átomos N1,N10,P1 e P2 dos ligantes em uma geometria tetraédrica distorcida o que pode ser mensurado através do ângulo diedro entre os planos formados pelas ligações N1-Cu-N10 e P1-Cu-P2 de 78,3 °, que para um tetraedro perfeito é de 90 °. O valor médio para a ligação Cu-N foi de 2,0651 Å e para as ligações Cu-P de 2,2392 Å.

**Figura 15.** Representação ORTEP da estrutura molecular do cátion complexo [Cu(TDZP)(POP)]<sup>+</sup>, com o esquema de numeração parcial dos átomos. Os elipsoides são mostrados com 40% de probabilidade.



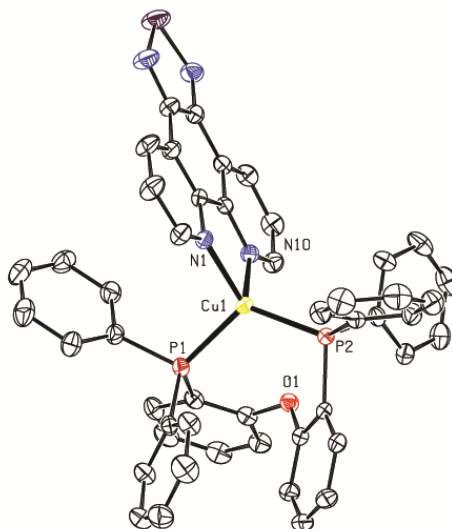
Já o complexo **3** cristaliza na forma de monocristais alaranjados pertencentes ao sistema triclinico e grupo espacial P-1. A análise por difração de raios-X revelou que o íon Cu(I) encontra-se tetracoordenado aos átomos N1,N10,P1 e P2 dos ligantes em uma geometria tetraédrica distorcida o que pode ser mensurado através do ângulo diedro entre os planos formados pelas ligações N1-Cu-N10 e P1-Cu-P2 de 70,5°, que para um tetraedro perfeito é de 90 °. O valor médio para a ligação Cu-N foi de 2,075 Å e para as ligações Cu-P de 2,253 Å. Para ambos complexos **2** e **3** os valores médios das ligações Cu-N e Cu-P são condizentes com os valores da literatura para complexos com derivados de fenantrolina e o POP.<sup>20, 35, 39</sup>

Para ambos os complexos **2** e **3** o átomo de oxigênio do POP se localiza a uma distância de aproximadamente 3,212 Å para o complexo **2** e 3,039 Å para o complexo **3** do centro de Cu(I) e em oposição aos átomos de N coordenados, o que indica uma fraca interação entre o átomo de oxigênio e o centro de Cu(I). Além dessa interação, a pequena distância entre o anel fenantrolínico e um dos anel benzênico do ligante POP de 3,484 Å para o complexo **2** e 3,545 Å para o complexo **3** indica uma interação intramolecular do tipo  $\pi$ -stacking. Essa interação secundária já foi reportada em outros complexos similares na literatura e pode efetivamente minimizar a perda de energia resultante da mudança de



geometria no estado excitado para um pseudo quadrado planar e assim melhorar as propriedades fotofísicas, o que será discutido abaixo.<sup>20, 21, 35, 39</sup>

**Figura 16.** Representação ORTEP da estrutura molecular do cátion complexo  $[\text{Cu}(\text{PhenSe})(\text{POP})]^+$ , com o esquema de numeração parcial dos átomos. Os elipsoides são mostrados com 40% de probabilidade.



#### 5.2.4 Espectroscopia na região do UV-Vis

O íon  $\text{Cu(I)}$  livre, tendo uma configuração  $d^{10}$ , possui dez elétrons distribuídos em cinco orbitais  $d$  degenerados. Quando submetido a influência de um campo ligante, esses orbitais sofrem um desdobramento em diferentes níveis de energia. A energia de desdobramento desses orbitais é fortemente influenciada pela natureza dos ligantes (série espectroquímica) e pela geometria de coordenação do centro metálico.

Os espectros eletrônicos de complexos de  $\text{Cu(I)}$  podem fornecer algumas informações a respeito da esfera de coordenação e da geometria da molécula. Para metais com configuração  $d^{10}$  não se deve esperar que haja presença de bandas referentes a transições do tipo  $d-d$ , já que estes orbitais estão totalmente preenchidos. Entretanto, podem apresentar uma banda de maior energia em relação à  $d-d$ , referente a transições de transferência de carga do tipo metal  $\rightarrow$

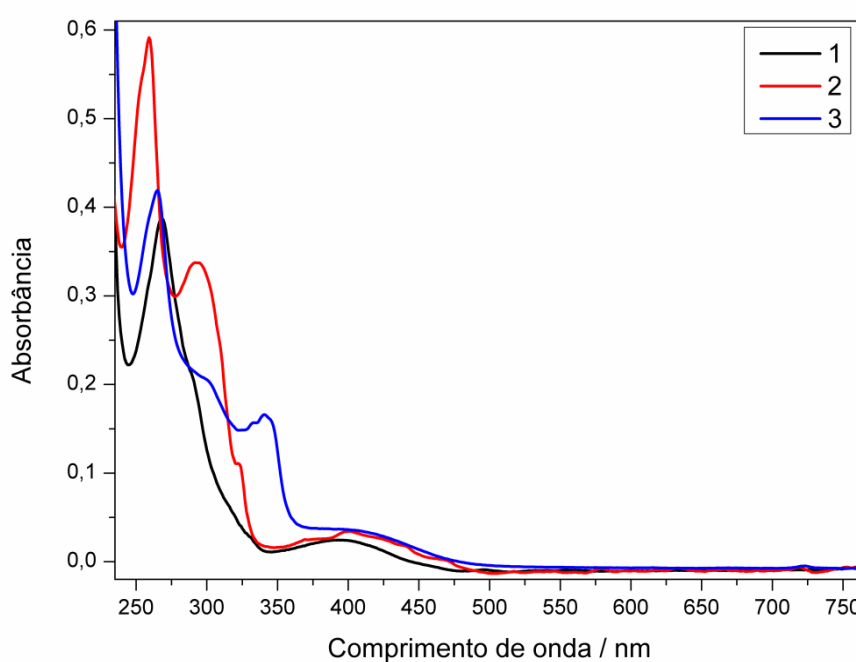
ligante (MLCT), as quais são permitidas por simetria e caracterizadas por altos valores de  $\epsilon$ . Ainda o espectro eletrônico pode apresentar bandas referentes a transições intraligante, estas também permitidas por simetria e caracterizadas por altos valores de  $\epsilon$ .

Para a análise de absorção dos complexos de Cu(I) foram obtidos espectros tanto em diclorometano quanto em filme, à temperatura ambiente, na região entre 200 e 800 nm. Os resultados obtidos no espectro eletrônico em solução estão sumarizados na Tabela 4. Os espectros eletrônicos em solução estão apresentados na Figura 17.

**Tabela 4.** Dados dos espectros eletrônicos para os complexos.

COMPLEXO	$\lambda_{\text{máx}} / \text{nm}$ ( $\epsilon / \text{mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$ )
<b>1</b>	269 (38.620) , 391 (2.840)
<b>2</b>	259 (59.894), 291 (33.653), 404 (3.881)
<b>3</b>	264 (46.566), 341 (16.354), 396 (4.252)

**Figura 17.** Sobreposição dos espectros eletrônicos na região do UV-Vis para os complexos **1** ( $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ), **2** ( $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) e **3** ( $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , à temperatura ambiente.



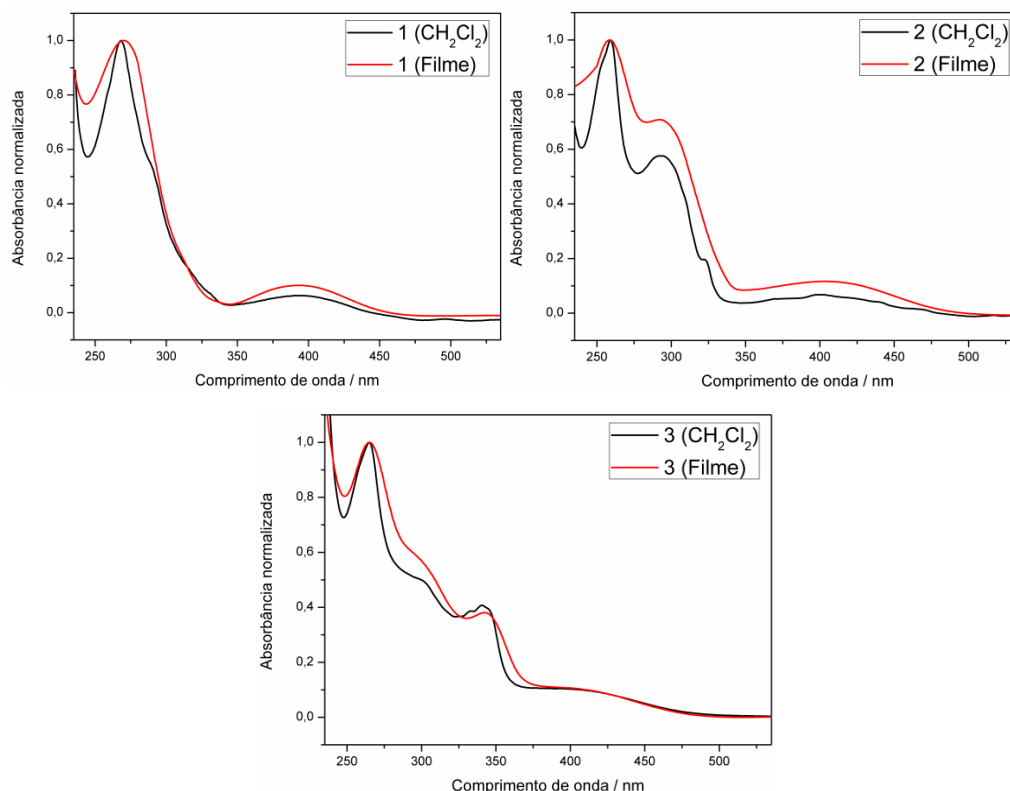
O complexo **1**, apresentou uma banda intensa em 269 nm ( $\epsilon = 3.862 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$ ) atribuída as transferências de carga intraligantes  $\pi \rightarrow \pi^*$  centrada nos ligantes fenantrolina e POP. A larga banda de menor energia, com  $\lambda_{\text{máx}}$  em 391 nm, é atribuída a um processo de transferência de carga do tipo TCML proveniente do íon Cu(I) (HOMO) para a fenantrolina (LUMO).<sup>20, 35, 39</sup>

Já nos espectros de absorção dos complexos **2** e **3** a banda de MLCT foi observada em um comprimento de onda maior do que para o complexo **1**. Isto ocorre devido ao aumento da energia dos orbitais  $\pi^*$  do ligante TDZP (LUMO = -2,98 eV)<sup>34</sup> e PhenSe (LUMO = -3,06 eV)<sup>34</sup> que interagem com os orbitais d do centro metálico por uma interação  $\pi$ -backbonding. Assim, com o aumento da energia do LUMO do ligante fenantrolina a sobreposição dos orbitais do ligante e do metal torna-se menos efetiva reduzindo assim o *gap* HOMO-LUMO no complexo. Entretanto, devido a presença de uma banda de maior energia muito próxima e à maior resolução vibracional para o complexo **3**, a banda de TCLM apresentou um  $\lambda_{\text{máx}}$  em 396 nm diferindo do esperado. Adicionalmente, utilizou-se o espectro de absorção UV-Vis para calcular os valores de energia de *bandgap* óptico com o valor de  $\lambda_{\text{máx}}$ , obtendo-se o valor de 3,17 eV, 3,07 eV e 3,13 eV respectivamente para o complexo **1**, **2** e **3**, ressaltando a diferença observada.

As demais bandas observadas no espectro de **2** e **3** são atribuídas a processos LLCT, assim como para o complexo **1**, e são similares as apresentadas pelos ligantes TDZP e PhenSe isoladamente.<sup>20, 21, 34, 39</sup>

Em seguida, a absorção em filme dos complexos foi realizada. Os filmes foram preparados gotejando a solução do complexo sobre a superfície de quartzo. A comparação entre os espectros de UV-Vis para os complexos **1**, **2** e **3** mostra que não houve mudança significativa entre o espectro de absorção em solução e em filme, a menos por um pequeno deslocamento batocrômico e supressão da resolução vibracional, o que permite concluir que a esfera de coordenação é mantida quando os complexos encontram-se em solução.

**Figura 18.** Espectro de absorção UV-Vis dos complexos **1**, **2** e **3** em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  e filme à temperatura ambiente.

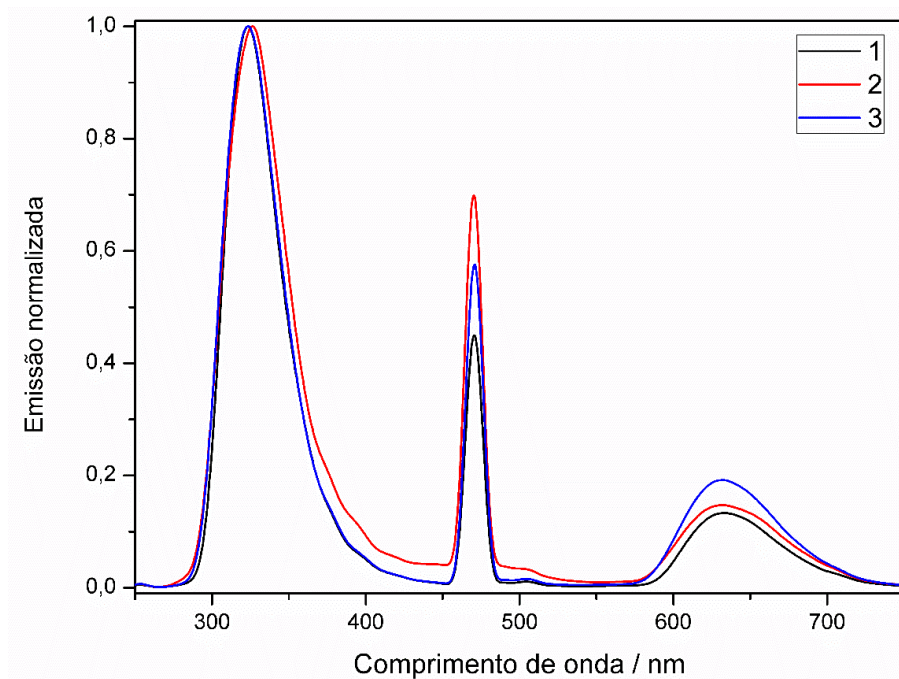


### 5.2.5 Espectroscopia de luminescência

Os experimentos de emissão foram conduzidos com a intenção de observar o comportamento dos picos de emissão em solução de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sob atmosfera inerte (argônio). Quando o experimento foi realizado saturando a solução com argônio, os complexos de Cu(I) apresentaram dois picos de emissão (excitando em 235 nm), um na região do ultravioleta e a outra deslocada para a região do vermelho do espectro eletromagnético (Figura 19).

Assim, decidiu-se investigar melhor o fenômeno ocorrido com os compostos através do estudo de tempo de vida, para confirmar se a banda de emissão no visível seria proveniente de um decaimento do estado tripleto para o estado fundamental. O tempo de vida de um fluoróforo é a média de tempo que ele passa no seu estado excitado antes de retornar ao estado fundamental. As medidas foram realizadas em um espectrômetro de luminescência resolvida no tempo para determinar o tempo de vida dos complexos em solução de acetonitrila saturadas com argônio (Tabela 5).

**Figura 19.** Sobreposição dos espectros de emissão na região do UV/Vis para os complexos **1** ( $3,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ), **2** ( $3,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ) e **3** ( $3,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ) em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , à temperatura ambiente.



**Tabela 5.** Dados dos espectros de emissão dos complexos, tempo de vida e rendimento quântico absoluto para o estado tripleto.

Complexo	$\lambda_{\text{exc}} / \text{nm}$	$\lambda_{\text{em}} / \text{nm}$	$\tau / \mu\text{s}$	$\Phi$
<b>1</b>	235	632	0,108	0,003
<b>2</b>	235	632	0,110	0,004
<b>3</b>	235	633	0,142	0,006

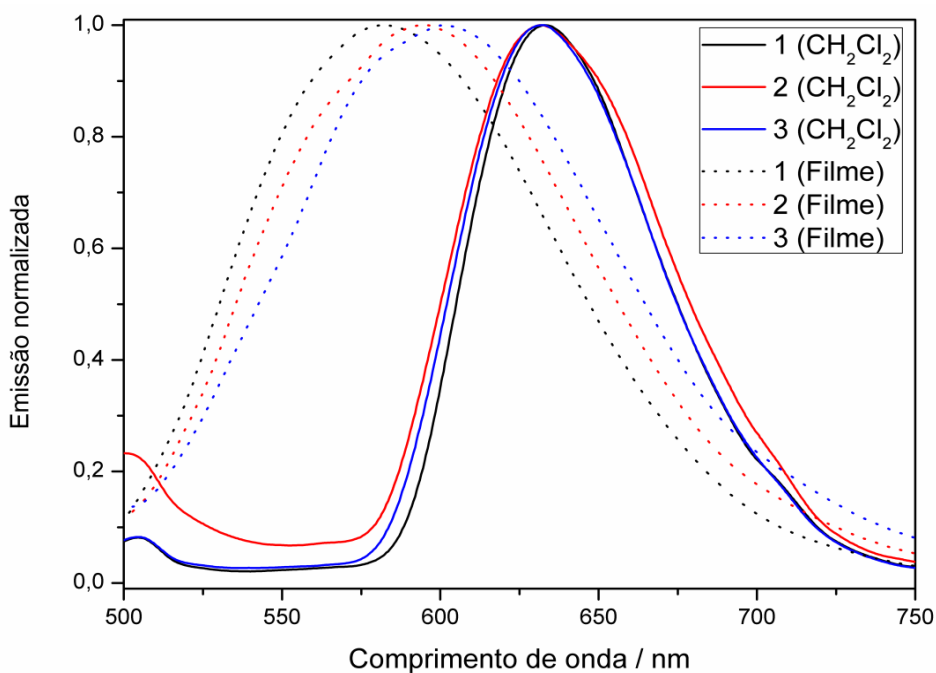
Os dados obtidos mostram que não há diferença significativa entre os tempos de vida dos complexos **1** e **2**, os quais giram em torno de 110 ns. Entretanto para o complexo **3** teve-se um aumento significativo do tempo de vida no estado excitado para 142 ns, ou seja, um aumento com a presença do átomo pesado. Estas espécies têm um tempo de vida e deslocamento de Stokes do máximo de emissão que são bastante coerentes com a presença de espécies no estado tripleto. As amostras foram irradiadas no equipamento em 355 nm com pulso de 5 ns com 2,6 mJ de energia. Esta energia se mostrou suficientemente alta para fragmentar a estrutura molecular, já que uma varredura UV-Vis logo

após o ensaio, mostrou um perfil diferente do perfil do espectro de absorção, isto é, exibindo um perfil diferente da Figura 17.

Posteriormente, foi possível avaliar o rendimento quântico dos compostos, onde optou-se pelo complexo **3** como padrão de emissão. O complexo **3** apresentou uma fraca emissão fosforescente, com rendimento quântico absoluto de 0,006 à temperatura ambiente, e os demais complexos aqui preparados também exibiram fraca emissão nas mesmas condições experimentais, sendo menores que do complexo **3** (Tabela 5). É importante ressaltar que esses valores são relativamente baixos quando comparados com os outros materiais luminescentes comuns, mas coerentes com outros complexos de Cu(I) com ligantes semelhantes.<sup>20, 40</sup>

Em seguida, a emissão em filme dos complexos foi realizada (Figura 20). A comparação entre os espectros de emissão para os complexos **1**, **2** e **3** mostra que houve uma mudança significativa entre o espectro em solução e em filme. O deslocamento hipsocrômico no estado sólido pode ser caracterizado como uma menor perda de energia por decaimento não radiativo (ou relaxação vibracional), já que no estado sólido a espécie possui uma menor tendência a alterar a geometria durante a transição. Outra característica da emissão no estado sólido é o desaparecimento da banda de emissão do singleto, isso ocorre devido principalmente ao processo de auto absorção já que para formar um filme utilizou-se uma concentração efetiva maior de complexo.

**Figura 20.** Espectro de absorção UV-Vis dos complexos **1**, **2** e **3** em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  e filme à temperatura ambiente.



### 5.2.6 Cálculos e correlações

Com o intuito de aprofundar ainda mais o conhecimento sobre os mecanismos de luminescência pelos quais é gerado a emissão dos complexos, foram realizados também cálculos da estrutura eletrônica dos mesmos. Alguns complexos com propriedades luminescentes já foram estudados teoricamente do ponto de vista da sua estrutura eletrônica, mas muito pouco tem sido feito no sentido de elucidar os fatores específicos que influenciam na emissão.

#### 5.2.6.1 Cálculo das estruturas dos complexos

Todos os cálculos descritos a seguir foram realizados pelo programa gratuito ORCA,<sup>32</sup> utilizando-se o funcional de correlação e troca aqui referido como PBE0 e o conjunto de funções de base do grupo do professor Ahlrichs DEF2-SVP para os átomos leves, DEF2-TZVP para o centro metálico de Cu(I) e DEF2-TZVP(-F) os átomos de fósforo e nitrogênio coordenados.<sup>31,41,42</sup> O funcional utilizado foi escolhido por já ser muito utilizado em sistemas de complexos metálicos e apresentar resultados coerentes.<sup>21,43</sup> Para os cálculos do estado singleto, foi utilizada a abordagem “*conductor-like screening model*”

(COSMO) a fim de simular os efeitos de solvente, neste caso escolhido como  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .<sup>33</sup> O critério de convergência do SCF para a otimização das estruturas foi estabelecido como “Tightopt” em todos os casos para garantir o mínimo de erro nos resultados.

Como forma de validar o método teórico utilizado em relação a alguma propriedade experimental, inicialmente calculou-se a estrutura otimizada do  $[\text{CuPhenPOP}]^+$  e comparou-se com a estrutura obtida por cristalografia de raios-X. De diversos conjuntos de métodos testados, o descrito acima acabou revelando-se o mais preciso. Na Tabela 6 constam algumas distância e ângulos importantes calculados e seu erro percentual associado. O erro médio para este conjunto de dados foi de 1,01% e RMSD de 0,75, o qual é bastante razoável, considerando a dificuldade envolvida no cálculo de um sistema complicado como um complexo grande de um metal  $d^{10}$ .

**Tabela 6.** Erro percentual entre comprimentos e ângulos de ligação da estrutura de raios-X e calculado para o complexo **1**.

Ligação / Å	Exp.	Calc.	erro %	Ângulo / °	Exp.	Calc.	erro %
Cu-N10	2,071	2,058	0,63	N10-Cu-N1	80,8	81,8	1,18
Cu-N1	2,063	2,065	0,09	P1-Cu-P2	110,8	115,1	3,72
Cu-P1	2,261	2,259	0,08	P1-Cu-N1	108,1	106,6	1,42
Cu-P2	2,231	2,227	0,17	P1-Cu-N10	109,1	103,9	4,98
Cu...O	3,205	3,106	3,18				

O erro percentual associado ao cálculo da estrutura dos outros dois complexos foram respectivamente 1,14% e RMSD de 5,23 para o complexo **2** e 0,87% e RMSD de 0,58 para o complexo **3**. As Tabelas 14 e 15 no Apêndice III mostram as distâncias e ângulos e o erro associado para os complexos **2** e **3** respectivamente. As Tabelas de dados com todas as coordenadas dos átomos estão no Apêndice.

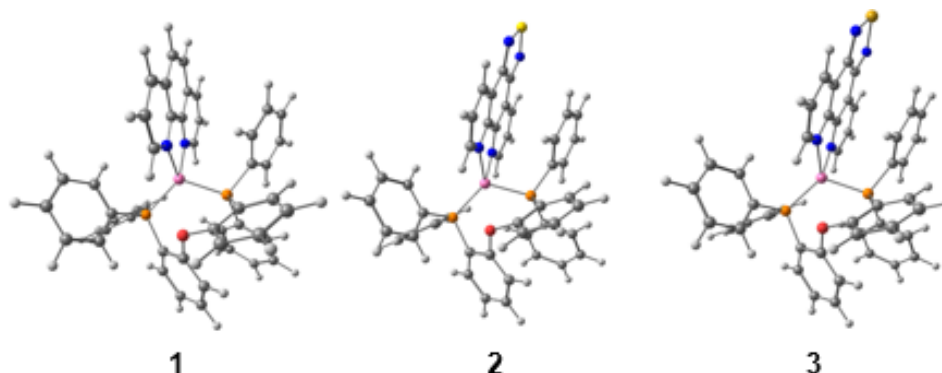
Após a otimização das estruturas, foram realizados cálculos de frequência para verificar se estas realmente representavam um mínimo de energia. Para o complexo **1** foi encontrado uma vibração negativa menor que  $-10 \text{ cm}^{-1}$ , e para os



complexos **2** e **3** não se obteve nenhuma frequência negativa o que indica que a estrutura obtida está no mínimo de energia. Depois de observar a vibração negativa associada ao complexo **1**, esta foi então desconsiderada por apresentar energia muito baixa e ser relativa a rotações e/ou vibrações dos anéis aromáticos (o próprio autor do programa recomenda no seu manual que vibrações abaixo da casa da centena podem ser desconsideradas em alguns casos por serem devidas a erros intrínsecos do cálculo).

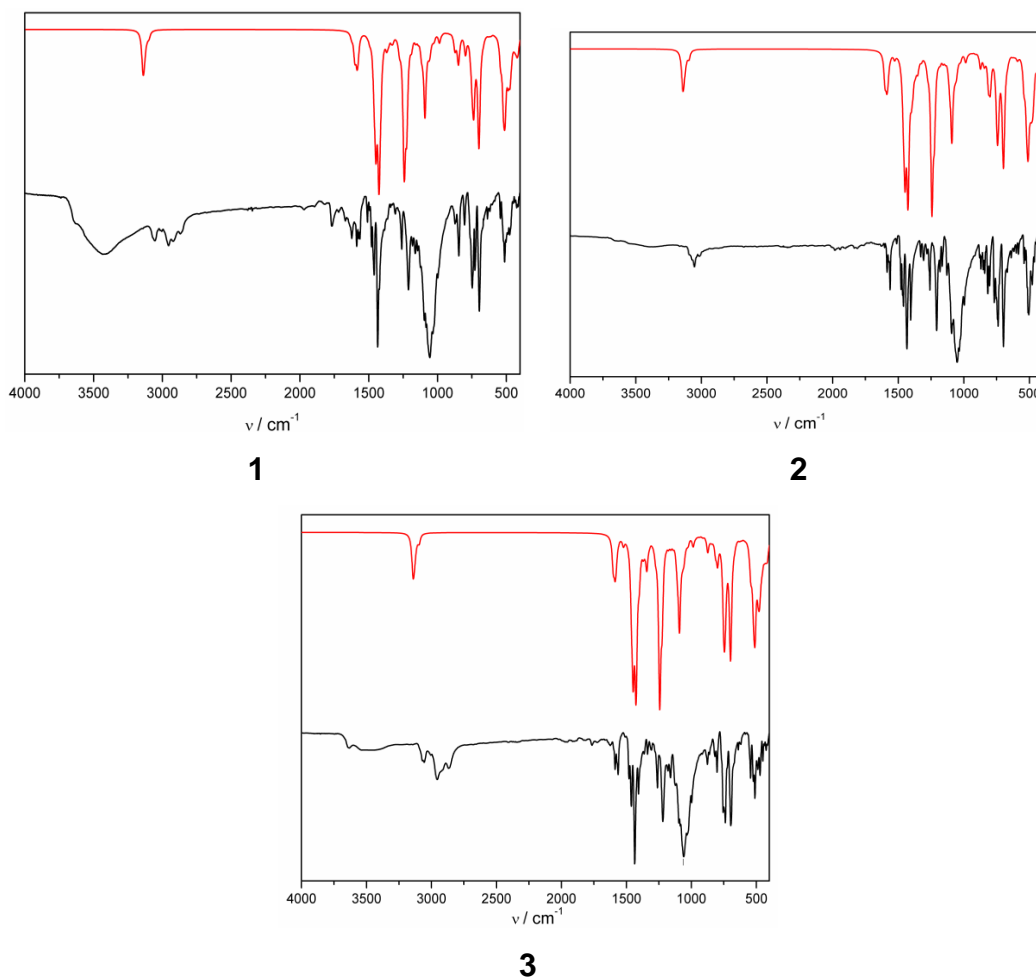
A figura gerada pelo programa Chemcraft a partir dos dados da estrutura otimizada dos complexos está na Figura 21.<sup>44</sup>

**Figura 21.** Figura gerada a partir dos dados das estruturas otimizadas dos complexos **1**, **2** e **3**.



A partir do cálculo de frequência realizado, também foi possível construir o espectro de infravermelho simulado do complexo, que se mostrou bastante similar ao espectro experimental. A banda referente ao tetrafluorborato não aparece no espectro teórico por este não ter sido considerado parte da estrutura do complexo durante o cálculo. A Figura 22 abaixo mostra o espectro calculado (linha vermelha) em comparação com o obtido experimentalmente (linha preta).

**Figura 22.** Infravermelho teórico (vermelho) e experimental (preto) dos complexos **1**, **2** e **3**, calculado a partir da estrutura otimizada. A banda referente ao tetrafluorborato não aparece no teórico por este não ter sido considerado parte da estrutura do complexo durante os cálculos.



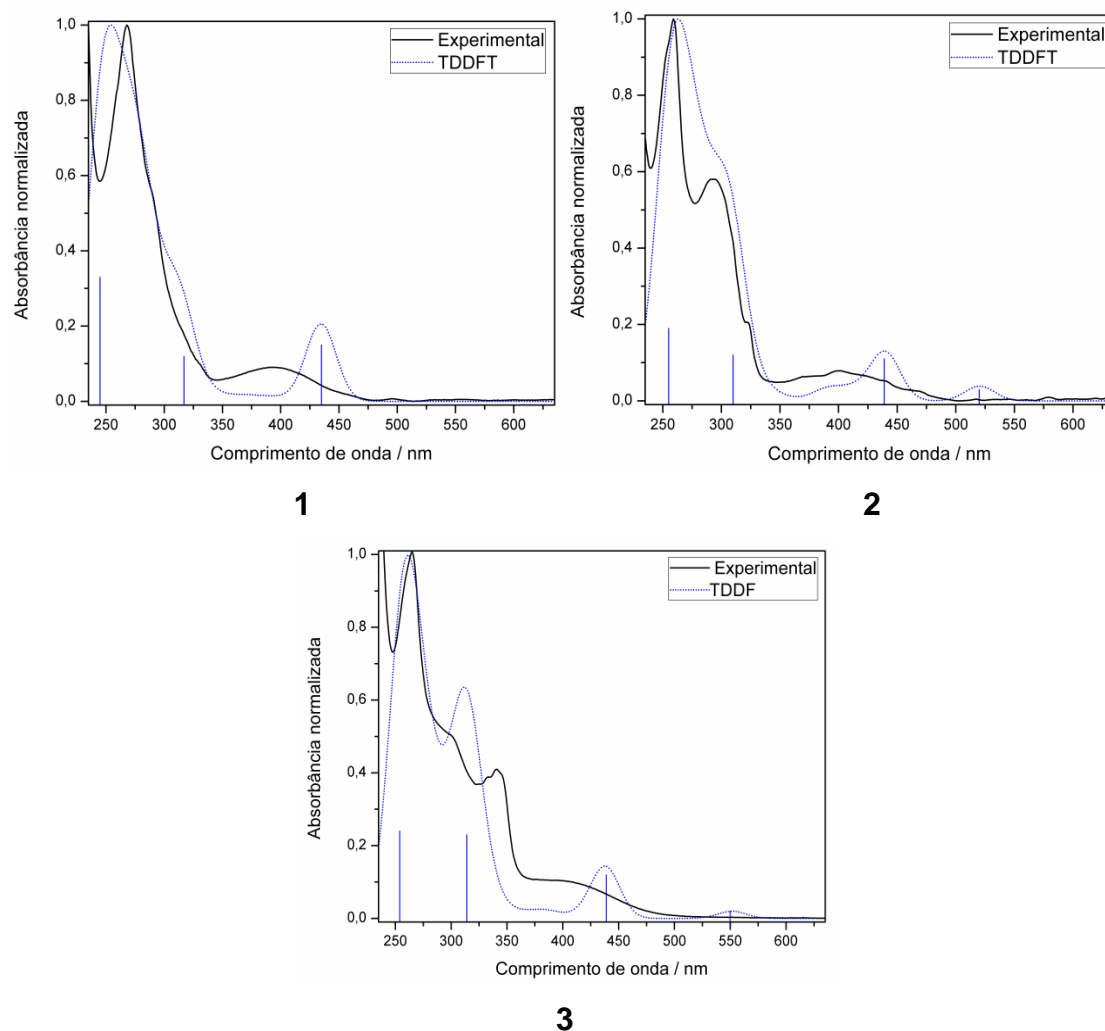
#### **5.2.6.2 Cálculo das propriedades eletrônicas do complexo**

Para o cálculo das propriedades eletrônicas do estado singleto do complexo, foi utilizada a abordagem DFT dependente do tempo (TD-DFT), baseado na estrutura otimizada utilizando o COSMO a fim de simular os efeitos de solvente, neste caso escolhido como CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Os valores dos máximos de absorção, força do oscilador e as configurações para as principais transições para o estado excitado do complexo estão apresentados na Tabela 5. A comparação da curva de absorção Gaussiana ajustada mostrou-se bastante similar ao espectro experimental obtido (Figura 23).

**Tabela 7.** Dados para os espectros de absorção obtido pelo método TD-DFT.

<b>Complexo</b>	<b>Transição eletrônica</b>	<b><math>\lambda_{\text{máx}}</math> / nm</b>	<b>f</b>	<b>Configuração</b>	<b>Atribuição</b>
<b>1</b>	$S_0 \rightarrow S_1$	435	0,0981	HOMO $\rightarrow$ LUMO	MLCT/LLCT
	$S_0 \rightarrow S_8$	317	0,0765	HOMO $\rightarrow$ LUMO+3	MLCT/LLCT
	$S_0 \rightarrow S_{62}$	245	0,2125	HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO+9	MLCT/LLCT
<b>2</b>	$S_0 \rightarrow S_1$	520	0,0239	HOMO $\rightarrow$ LUMO	MLCT/LLCT
	$S_0 \rightarrow S_2$	439	0,0788	HOMO $\rightarrow$ LUMO+1	MLCT/LLCT
	$S_0 \rightarrow S_{15}$	310	0,0837	HOMO $\rightarrow$ LUMO+4	MLCT/LLCT
	$S_0 \rightarrow S_{66}$	255	0,1244	HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO+5	MLCT/LLCT
<b>3</b>	$S_0 \rightarrow S_1$	551	0,0146	HOMO $\rightarrow$ LUMO	MLCT/LLCT
	$S_0 \rightarrow S_2$	440	0,0897	HOMO $\rightarrow$ LUMO+1	MLCT/LLCT
	$S_0 \rightarrow S_{14}$	315	0,1695	HOMO-4 $\rightarrow$ LUMO	LLCT
	$S_0 \rightarrow S_{67}$	254	0,1796	HOMO $\rightarrow$ LUMO+15	MLCT/LLCT

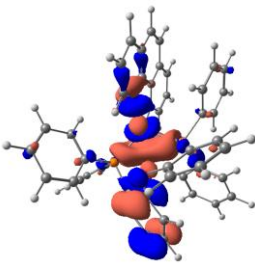
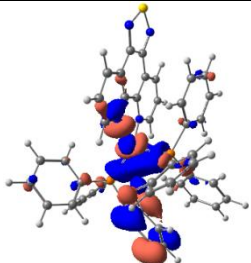
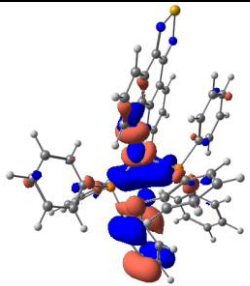
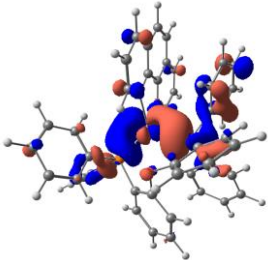
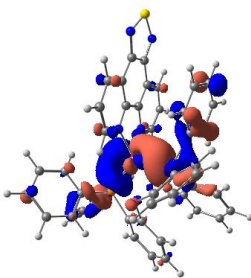
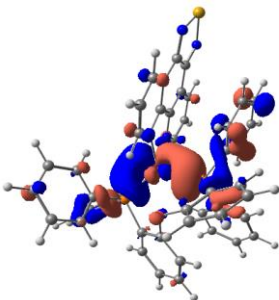
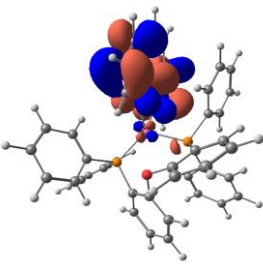
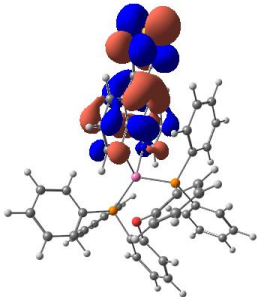
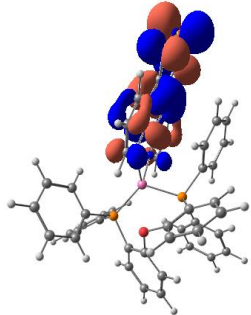
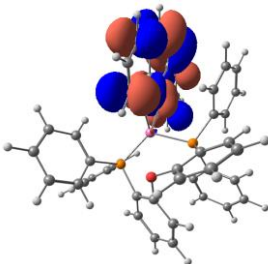
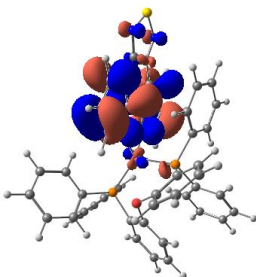
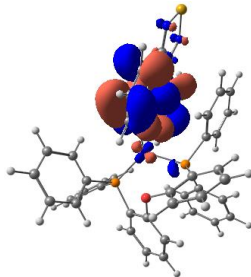
**Figura 23.** Sobreposição da curva de absorção calculada com o espectro eletrônico obtido experimentalmente para o complexo. As barras azuis representam as transições eletrônicas descritas na Tabela 7.



A banda de menor energia para os complexos é decorrente da transição  $\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO}$ , a qual é atribuída a um caráter de LLCT e MLCT  $d(\text{Cu}) + \pi(\text{POP}) \rightarrow \pi^*(\text{Phen})$ . Para o complexo **2** e **3** o cálculo mostrou que a banda de menor energia obtida no espectro experimental é composta por duas transições uma decorrente da transição  $\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO} + 1$ , a qual é atribuída a um caráter de LLCT e MLCT  $d(\text{Cu}) + \pi(\text{POP}) \rightarrow \pi^*(\text{Phen})$  como para o complexo **1** e um segunda banda na região do visível atribuída a uma transição  $d(\text{Cu}) + \pi(\text{POP}) \rightarrow \pi^*(\text{tiadiazol})$  ou  $\pi^*(\text{selenodiazol})$ . As bandas de maior energia ocorrem como decorrência de transições eletrônicas envolvendo os orbitais d do

íon Cu(I) e os orbitais  $\pi$  e  $\pi^*$  dos ligantes. Todas transições foram atribuídas a partir do plot das funções de onda obtidas no cálculo. Os orbitais de fronteira para os complexos mostrados na Tabela 8. Outros funcionais foram testados e obteve-se espectros com maiores diferenças.

**Tabela 8.** Recorte do diagrama de orbitais moleculares para o complexo e representação dos principais orbitais envolvidos no processo de absorção.

Orbital	[Cu(Phen)(POP)] <sup>+</sup>	[Cu(TDZP)(POP)] <sup>+</sup>	[Cu(PhenSe)(POP)] <sup>+</sup>
HOMO-1			
HOMO			
LUMO			
LUMO+1			

A força de oscilador é um número adimensional para expressar a probabilidade de uma transição eletrônica e é proporcional ao coeficiente de absorção. A Tabela 8 mostra a relação entre os valores de coeficiente de absorção teórico e experimental para as bandas de TCML.

**Tabela 9.** Dados de correlação entre o coeficiente de absorção obtido utilizando a força de oscilador do TD-DFT e o coeficiente de absorção experimental em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

COMPLEXO	$\lambda_{\text{máx}} / \text{nm} (\epsilon^{\text{a}} / \text{mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1})$	$\sigma / \text{cm}^{-1}$	$\lambda_{\text{máx}} / \text{nm} (\epsilon^{\text{b}} / \text{mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1})$
<b>1</b>	391 (2.840)	3.120	425 (4.087)
<b>2</b>	404 (3.881)	5.022	439 (2.658)
<b>3</b>	396 (4.252)	6.588	440 (2.058)

<sup>a</sup> Experimental

<sup>b</sup> Calculado utilizando a força de oscilador  $\epsilon = 1,3062974 \times 10^8 \times f \times \sigma^{-1}$

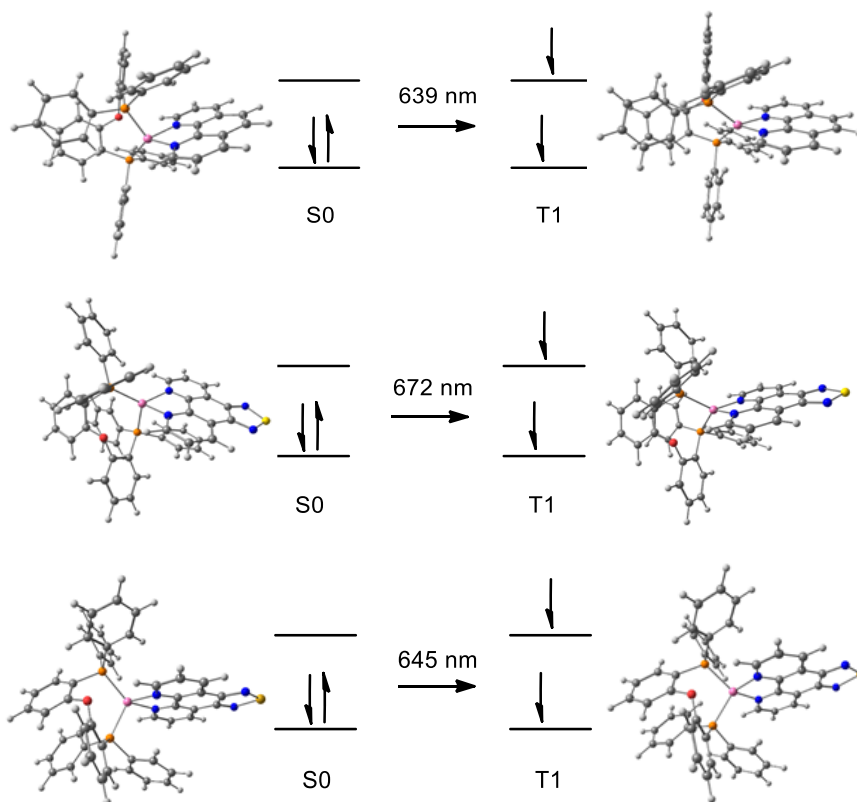
Os valores de coeficiente de absorção teórico encontrados diferiram dos valores experimentais sugerindo uma ordem contrária. Essa diferença se deve ao fato de o método utilizado apresentar uma força de oscilar muito similar para as bandas de TCML de menor energia. Assim, como o valor de largura de banda para o complexo com o átomo de selênio é maior do que para os demais complexos devido a maior resolução vibracional e como o valor do coeficiente de absorção teórico é inversamente proporcional a largura da banda obteve-se o menor valor de coeficiente de absorção para o complexo **3** e o maior valor para o complexo **1**. Além disso, o TD-DFT não é um método muito eficiente para o cálculo das forças de oscilador.

Por último a otimização do estado tripleto fundamental para os complexos mostrou mais duas características importantes a respeito das propriedades emissivas do complexo. A primeira característica é a mudança de geometria que ocorre no estado excitado. O estado tripleto apresenta uma tendência de achatamento da estrutura tetraédrica, entretanto essa tendência diminui do complexo **1** para **3**, sendo que o complexo **3** permanece praticamente na mesma

estrutura no estado tripleto excitado (Figura 24). Essa característica do complexo **3** de não sofrer alteração na geometria tende a aumentar a constante de decaimento radiativo do complexo, devido à uma maior sobreposição da parte vibracional da função de onda.<sup>21</sup>

A otimização da estrutura do estado tripleto possibilita a comparação direta da energia do estado tripleto e o singlete fundamental. Assim, obteve-se para o complexo **1** uma diferença de 639 nm, para o **2** uma diferença de 672 nm e para o complexo **3** uma diferença de 645 nm. Essas diferenças de energia são muito próximas as energias encontradas no espectro de emissão do tripleto obtido experimentalmente, o que ajuda a corroborar para a caracterização da emissão fosforescente.

**Figura 24.** Estruturas otimizadas do estado singlete e tripleto juntamente com a diferença de energia entre os estados. As representações dos estados abaixo são ilustrações e não descrevem o estado real dos níveis de energia.



## 6 CONCLUSÕES

Dois novos complexos foram sintetizados com alto rendimento e caracterizados por técnicas espectrométricas e espectroscópicas. A estrutura dos complexos **2** e **3** foi resolvida por cristalografia de Raios-X e todos os complexos apresentaram propriedades correspondentes as suas estruturas.

Os dois novos complexos obtidos apresentaram tempos de vida no estado excitado de microssegundos característicos de uma emissão de tripleto. Além disso, o tempo de vida do estado excitado para o complexo com o átomo de selênio aumentou significativamente em relação aos complexos com a fenantrolina sem modificação e com átomo de enxofre, o que apresenta fortes indícios que o átomo pesado no ligante aumenta a probabilidade de acoplamento spin-orbita emitindo fótons do estado tripleto.

A estrutura teórica de cada complexo foi otimizada e verificada através da comparação com a estrutura de Raios-X dos complexos e dos espectros de infravermelho. A partir destas estruturas, os espectros de UV-Vis foram obtidos e as bandas de absorção atribuídas. Juntamente as estruturas do estado tripleto foram calculadas possibilitando o cálculo da diferença de energia entre o estado tripleto e singleto fundamentais o que reforçou o mecanismo de emissão entre estados de distinta multiplicidade de spin.

Entretanto, outros métodos de caracterização e cálculos se fazem necessários, como a medida das constantes de decaimento radiativo e não-radiativo e o cálculo dos elementos de matriz do acoplamento spin-órbita para verificar se o aumento do rendimento quântico para o complexo **3** ocorreu devido à presença do átomo de selênio ou devido a maior rigidez da estrutura. Além disto, a obtenção dos espectros de emissão em diferentes temperaturas deve auxiliar na avaliação da possibilidade de fluorescência atrasada e por último o rendimento quântico no estado sólido, a fim de se obter maiores informações sobre os complexos e verificar suas potencialidades para aplicação em OLEDs.



## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- <sup>1</sup> FARIA, E. H.; NASSAR, E. J.; CIUFFI, K. J.; VICENTE, M. A.; TRUJILLANO, R.; RIVES, V.; CALEFI, P. S. New Highly Luminescent Hybrid Materials: Terbium Pyridine-Picolinate Covalently Grafted on Kaolinite; **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 3, p. 1311–1318, 2011.
- <sup>2</sup> VALEUR, B. **Molecular Fluorescence**. 2 ed., Weinheim Wiley-VCH, 574p., 2012.
- <sup>3</sup> FURETTA, C.; KITIS, G. Models in thermoluminescence. **Journal of Materials Science**, v. 39, p. 2277-2294, 2004.
- <sup>4</sup> LAKOWICS, J. R. **Principles of Fluorescence Spectroscopy**. 3 ed., Baltimore: Springer, 954p., 2006.
- <sup>5</sup> SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W.; LANGFORD, C. H. **Inorganic chemistry**. 4 ed., Oxford: W. H. Freeman and Company, 851p., 1990.
- <sup>6</sup> FIGISAWA, F. P. **Estudos sobre interações da 2,3,5,6-tetra( $\alpha$ -piridil)pirazina (tppz) com európio e efeitos de luminescência do complexo Eu(tffa)3**. 2008. 61f. Dissertação de Mestrado em Química – Departamento de Química, Universidade de São Paulo, SP.
- <sup>7</sup> SANTOS, J. G. **Desenvolvimento de um Novo Marcador Luminescente para Microcistina-LR: Um Estudo Teórico**. 2010. 97f. Dissertação de Mestrado em Química – Departamento de Química, Universidade Federal de Sergipe.
- <sup>8</sup> SENESI, N. Molecular and quantitative aspects of the chemistry of fulvic acid and its interactions with metal ions Part II. The and organic chemicals fluorescence spectroscopy approach. **Analytica Chimica Acta**, v. 232, p. 77-106, 1990.
- <sup>9</sup> SOTOMAYOR, M. D.; LANZA, M. R.; DIAS, I. L.; MOREIRA, A. B.; LANZA, M. R.; MOREIRA, A. B.; KUBOTA, L. T. Aplicação e avanços da espectroscopia de luminescência em análises farmacêuticas; **Química Nova**, v. 31, p. 1755-1774, 2008.
- <sup>10</sup> VO-DINH, T.; **Room temperature phosphorimetry for chemical analysis**. New York: Wiley, 324p., 1984.
- <sup>11</sup> HURTUBISE, R. J.; **Phosphorimetry: theory, instrumentation, and applications**. New York: VCH Publishers, 382p., 1990.
- <sup>12</sup> MIESSLER, G. L.; TARR, D. A.; **Inorganic chemistry**. 5 ed., Englewood Cliffs: Prentice Hall, 625p., 2014.

- <sup>13</sup> SUTER, G. W.; KALLIR, A. J.; WILD, U. P.; VO-DINH, T. External heavy-atom effect in room-temperature phosphorescence. **Analytical Chemistry**, v. 59, p. 1644–1646, 1987.
- <sup>14</sup> MUELER, G.; **Electroluminescence I, Semiconductor and Semimetals**. 64 ed., Berlim: Acad. Press, 331p., 1999.
- <sup>15</sup> QUIRINO, G. W. **Produção e caracterização de dispositivos orgânicos eletroluminescentes (OLEDs) baseados em complexos  $\beta$ -dicetonatos de Terras-Raras**. 2007. 260f. Tese de Doutorado em Física – Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.
- <sup>16</sup> TEIXEIRA, C. K. **Estudo de complexos beta-dicetonas de Tulio e Európio para aplicação em OLED**. 2014. 207f. Tese de Doutorado em Física – Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.
- <sup>17</sup> ZHANG, Q.; CHEN, J.; WU, X.; CHEN, X.; YU, R.; LU, C.; Outstanding blue delayed fluorescence and significant processing stability of cuprous complexes with functional pyridine–pyrazolate diimine ligands. **Dalton Transactions**, v. 44, p. 6706-6710, 2015.
- <sup>18</sup> XU, H.; CHEM, R.; SUN, Q.; LAI, W.; SU, Q.; HUANG, W.; LIU, X. Recent progress in metal–organic complexes for optoelectronic applications. **Chemical Society Reviews**, v. 43, p.3259-3302, 2014
- <sup>19</sup> MAZZEO, P.; MAINI, L.; PETROLATI, A.; FATTORI, V.; SHANKLAND, K. BRAGA, D. Phosphorescence quantum yield enhanced by intermolecular hydrogen bonds in Cu<sub>4</sub>I<sub>4</sub> clusters in the solid state. **Dalton Transactions**, v. 43, p. 9448-9455, 2014.
- <sup>20</sup> CUTTELL, D. G.; KUANG, S.; FANWICK, P. E.; MCMILLIN, D. R.; WALTON, R. A. Simple Cu(I) complexes with unprecedented excited-state lifetimes. **Journal of American Chemical Society**, v. 124, p. 6-7, 2002.
- <sup>21</sup> DING, X.; ZOU, L.; MA, M.; ZHANG, H.; CHENG, Y.; REN, A. Theoretical study on the neutral and ionic Cu(I) phosphorescent complexes with 2-(2'-quinoly)benzimidazole and phosphine mixed ligand. **Organic Electronics**, v. 31, p.111-119, 2016.
- <sup>22</sup> MCMILLIN, D. R.; MCNETT, K. M. Photoprocesses of Copper Complexes That Bind to DNA. **Chemical Reviews**, v. 98, p. 1201-1220, 1998.
- <sup>24</sup> FELDER, D.; NIERENGARTEN, J. F.; BARIGELLETTI, F.; VENTURA, B.; ARMAROLI, N. Highly luminescent Cu(I)–phenanthroline complexes in rigid matrix and temperature dependence of the photophysical properties. **Journal of American Chemical Society**, v. 123, p. 6291-6299, 2001.

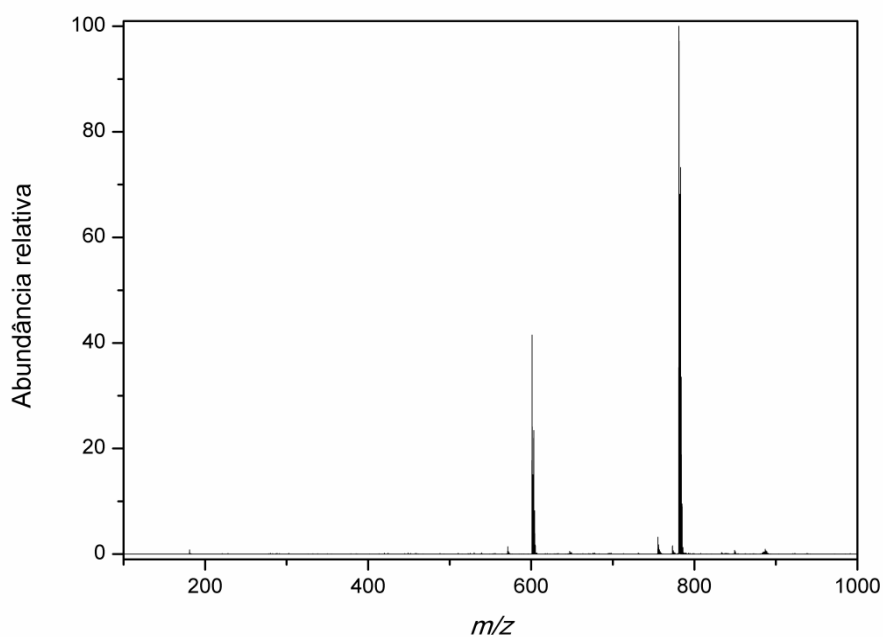
- <sup>23</sup> CHEN, J.; CAO, X.; GU, W.; SU, B.; ZHANG, F.; WEN, H.; HONG, R. Luminescent mononuclear copper(I) heteroleptic complexes with 6-cyano-2,2'-bipyridine. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 15, p. 65-68, 2012.
- <sup>24</sup> GNEUß, T.; LEITL, M.; FINGER, L.; RAU, N.; YERSIN, H.; SUNDERMEYER, J. A new class of luminescent Cu(I) complexes with tripodal ligands – TADF emitters for the yellow to red color range. **Dalton Transactions**, v. 44, p. 8506-8520, 2015.
- <sup>25</sup> STAROSTA, R.; PULCHALSKA, M.; CYBINSKA, J.; BARYS, M.; MUDRING, A. V. Structures, electronic properties and solid state luminescence of Cu(I) iodide complexes with 2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline and aliphatic aminomethylphosphines or triphenylphosphine. **Dalton Transactions**, v. 40, p. 2459-2468, 2011.
- <sup>26</sup> WEBER, M.; GARINO, C.; VOLPI, G.; CASAMASSA, E.; MILANESIO, M.; BAROLO, C.; COSTA, R. Origin of a counterintuitive yellow light-emitting electrochemical cell based on a blue-emitting heteroleptic copper(I) complex. **Dalton Transactions**, v. 45, p. 8984-8993, 2016.
- <sup>27</sup> SOKOLOVS, I.; LUBRIKS, D.; SUNA, E.; Copper-Catalyzed Intermolecular C–H Amination of (Hetero)arenes via Transient Unsymmetrical  $\lambda^3$ -Iodanes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 136, p. 6920-6928, 2014.
- <sup>28</sup> ALTOMARE, A., et al. SIR97: a new tool for crystal structure determination and refinement. **Journal of Applied Crystallography**, v. 32, p. 115-119, 1999.
- <sup>29</sup> SHELDRICK, G. M., SHELXS-97: program for the solution of crystal structures. Universidade de Göttingen, Alemanha, 1997.
- <sup>30</sup> SPEK, A.L. PLATON for Windows. **Acta Crystallographica**, 2009, D65, 148-155.
- <sup>31</sup> ZHANG, Y., YANG, W., Comment on “Generalized Gradient Approximation Made Simple”. **Physical Review Letters**, v. 80, p. 890, 1998.
- <sup>32</sup> NEESE, F., ORCA – **An ab initio, density functional and semiempirical electronic structure package**, Version 2.6, Revision 71, Max Planck Institut Für Physikalische und Theoretische Chemie, Alemanha, 2007.
- <sup>33</sup> SENNECKER, S., REJENDRAN, A., KLAMT, A., DEIDENHOFEN, M., NEESE, F., Calculation of Solvent Shifts on Electronic g- Tensors with the Conductor-Like Screening Model (COSMO) and its Self-Consistent Generalization to Real Solvents (Direct COSMO-RS). **Journal of Physical Chemistry Acta**, v. 110, p. 2235, 2006.
- <sup>34</sup> BRAGA, H.; SOUZA, B.; SALLA, C. A.; BECHTOLD, I. H.; BERTOLUZZI, A. J.; GALLARDO, H. The effect of spin–orbit coupling on selenadiazolo- and thiadiazolo- fused 1,10-phenanthrolines. **Dyes And Pigments**, v. 117, p. 149-156, 2015.

- <sup>35</sup> ZHANG, K.; ZHANG, D. Synthesis and study on a series of phosphorescent Cu(I) complexes having sterically blocking ligands. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v.124, p. 341-348, 2014.
- <sup>36</sup> HOUSECROFT, C. E.; SHARPE, A. G. **Inorganic chemistry**. 4 ed., Prentice Hall, 808p., 2001.
- <sup>37</sup> SILVERSTEIN, R. M., BASSLER, G. C., MORRILL, T. C. **Identificação Espectrofotométrica de Compostos Orgânicos**. 5 ef., Editora LTC, 387 p., 1994.
- <sup>38</sup> NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and coordination compounds**. 3 ed., Wiley, 317 p., 1977.
- <sup>39</sup> ZHANG, L.; YUE, S.; LI, B.; FAN, D. A series of [Cu(N–N)(P–P)]BF<sub>4</sub> complexes: Luminescence quenching caused by electron-configuration transformation in excited state. **Inorganica Chimica Acta**, v. 384, p.225-232, 2012.
- <sup>40</sup> MONTALTI, M.; CREDI, A.; PRODI, L.; GANDOLFI M. T. **Handbook of photochemistry**. 3 ed., CRC Press, 635 p., 2006.
- <sup>41</sup> WEIGEND, F.; AHLRICHS, R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v.7, p. 3297-3305, 2005.
- <sup>42</sup> WEIGEND, F. Accurate Coulomb-fitting basis sets for H to Rn. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v.8, p. 1057-1065, 2006.
- <sup>43</sup> CRAMER, C. J.; TRUHLAR, D. G. Density functional theory for transition metals and transition metal chemistry. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 11, n. 46, p.10757-10816, 2009.
- <sup>44</sup> ANDRIENKO, G. A. CHEMCRAFT for Windows. Disponível em <http://www.chemcraftprog.com>. Acesso em 22/06/2016.

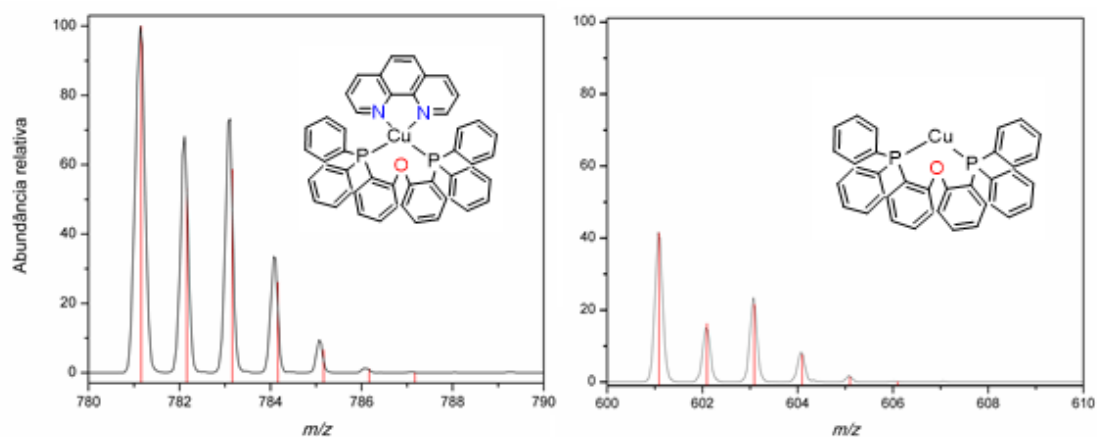
## 8 APÊNDICE

### Apêndice I. Espectros de massas dos complexos 1, 2 e 3

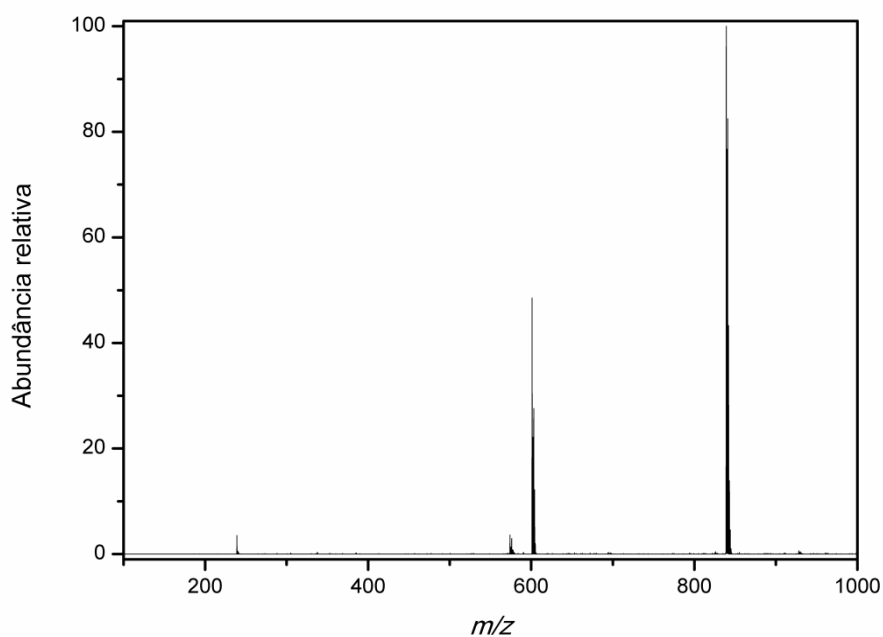
**Figura 25.** Espectro de massa no modo positivo do  $[\text{Cu}(\text{Phen})(\text{POP})]^+$  em solução de acetonitrila  $500 \text{ nmol L}^{-1}$ .



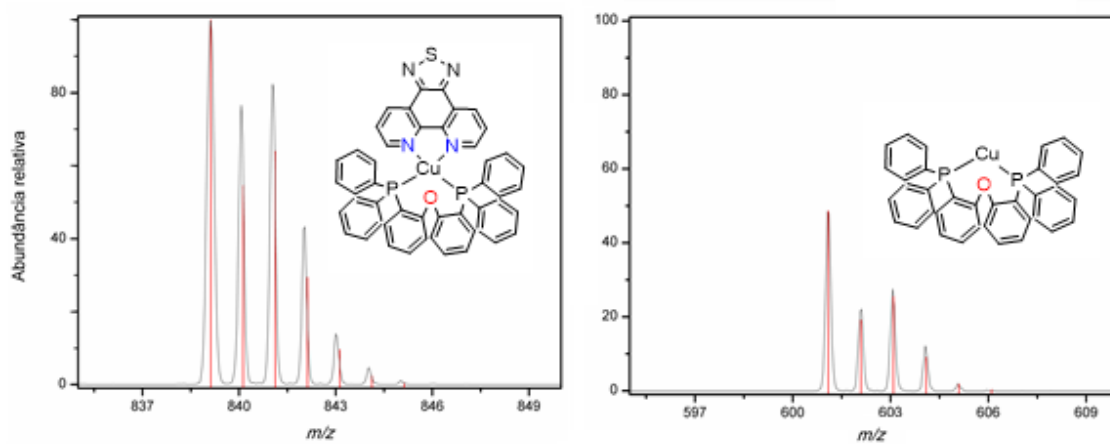
**Figura 26.** Espectro experimental (preto) e simulado (vermelho) para  $m/z$  781,1598 (esquerda) e 601,0704 (direita) do  $[\text{Cu}(\text{Phen})(\text{POP})]^+$ .



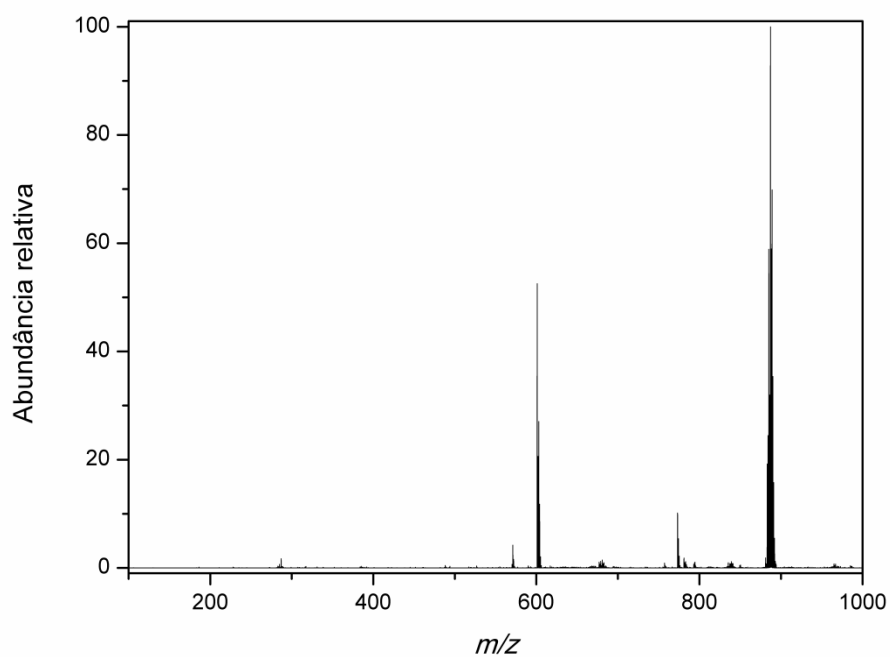
**Figura 27.** Espectro de massa no modo positivo do  $[\text{Cu}(\text{TDZP})(\text{POP})]^+$  em solução de acetonitrila  $500 \text{ nmol L}^{-1}$ .



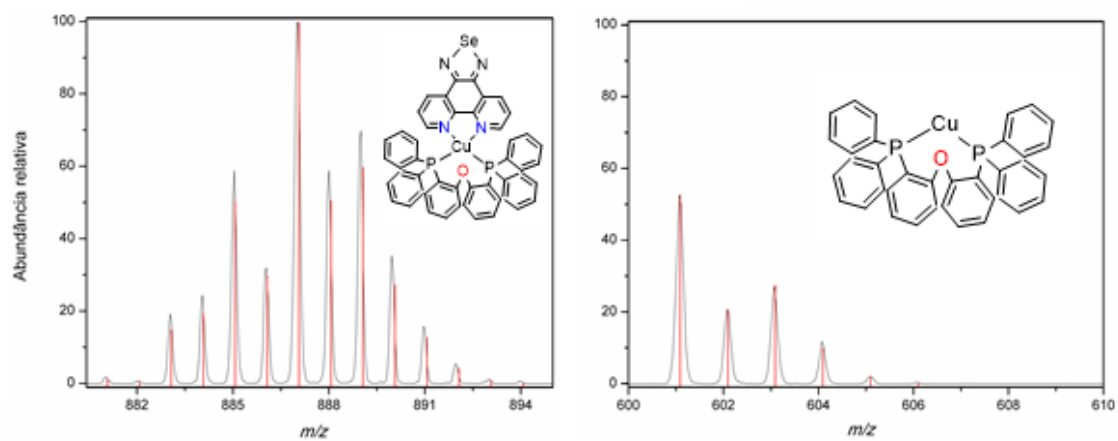
**Figura 28.** Espectro experimental (preto) e simulado (vermelho) para  $m/z$  781,1598 (esquerda) e 601,0704 (direita) do  $[\text{CuPhen}(\text{POP})]^+$ .



**Figura 29.** Espectro de massa no modo positivo do  $[\text{Cu}(\text{PhenSe})(\text{POP})]^+$  em solução de acetonitrila  $500 \text{ nmol L}^{-1}$ .



**Figura 30.** Espectro experimental (preto) e simulado (vermelho) para  $m/z$  781,1598 (esquerda) e 601,0704 (direita) do  $[\text{Cu}(\text{PhenSe})(\text{POP})]^+$ .



## Apêndice II. Dados cristalográficos e refinamento da estrutura dos complexos

**Tabela 10.** Dados cristalográficos e refinamento da estrutura do complexo **2**.

<b>Formula Empírica</b>	C <sub>48</sub> H <sub>34</sub> BCuF <sub>4</sub> N <sub>4</sub> OP <sub>2</sub> S
<b>Massa molar</b>	927.14
<b>Temperatura / K</b>	200(2)
<b>Comprimento de onda / Å</b>	0.71073
<b>Sistema cristalino</b>	Triclínico
<b>Grupo especial</b>	P -1
<b>Dimensões cela unitária</b>	a = 12.5683(8) Å b = 14.0341(9) Å c = 14.3653(9) Å α = 85.944(2)° β = 66.479(2)° λ = 66.717(2)°
<b>Volume / Å<sup>3</sup></b>	2122.7(2)
<b>Z</b>	2
<b>Densidade calculada / Mg.m<sup>-3</sup></b>	1.451
<b>Coefficiente de absorção</b>	0.700 mm <sup>-1</sup>
<b>F(000)</b>	948
<b>Tamanho do cristal</b>	0.28 x 0.20 x 0.16 mm <sup>3</sup>
<b>Faixa teta para coleta de dados</b>	1.55 to 32.80°
<b>Faixa índice</b>	-19 ≤ h ≤ 19, -20 ≤ k ≤ 21, -21 ≤ l ≤ 21
<b>Reflexões coletadas</b>	63363
<b>Reflexões independentes</b>	15678 [R(int) = 0.0224]
<b>Abrangência para o teta = 32.80 °</b>	99.5 %
<b>Correção de absorção</b>	Semi-empírica de equivalentes
<b>Transmissão max. e min.</b>	0.8962 e 0.8281
<b>Método de refinamento</b>	Mínimos quadrados matriz completa sobre F <sup>2</sup>
<b>Datos / restrições/ parâmetros</b>	15678 / 0 / 559
<b>Concordância sobre F<sup>2</sup></b>	1.046
<b>Índices finais R [I &gt; 2σ(I)]</b>	R1 = 0.0392, wR2 = 0.0992
<b>Índices R (todos os dados)</b>	R1 = 0.0566, wR2 = 0.1129
<b>Maior diferença pico e buraco</b>	0.612 e -0.513 e.Å <sup>-3</sup>



**Tabela 11.** Dados cristalográficos e refinamento da estrutura do complexo **3**.

<b>Formula Empírica</b>	$C_{51}H_{40}BCuF_4N_4O_2P_2Se$
<b>Massa molar</b>	1032.12
<b>Temperatura / K</b>	200(2)
<b>Comprimento de onda / Å</b>	0.71073
<b>Sistema cristalino</b>	Triclínico
<b>Grupo especial</b>	P -1
<b>Dimensões cela unitária</b>	$a = 9.9175(4) \text{ Å}$ $b = 13.7835(5) \text{ Å}$ $c = 19.2438(7) \text{ Å}$ $\alpha = 92.0100(10)^\circ$ $\beta = 99.8080(10)^\circ$ $\lambda = 107.7580(10)^\circ$
<b>Volume / Å<sup>3</sup></b>	2457.99(16)
<b>Z</b>	2
<b>Densidade calculada / Mg.m<sup>-3</sup></b>	1.395
<b>Coefficiente de absorção</b>	$1.308 \text{ mm}^{-1}$
<b>F(000)</b>	1048
<b>Tamanho do cristal</b>	$0.38 \times 0.32 \times 0.12 \text{ mm}^3$
<b>Faixa teta para coleta de dados</b>	1.81 to $28.00^\circ$
<b>Faixa índice</b>	$-13 \leq h \leq 13, -18 \leq k \leq 18, -25 \leq l \leq 25$
<b>Reflexões coletadas</b>	52614
<b>Reflexões independentes</b>	11842 [R(int) = 0.0207]
<b>Abrangência para o teta = <math>28.00^\circ</math></b>	99.9 %
<b>Correção de absorção</b>	Semi-empírica de equivalentes
<b>Transmissão max. e min.</b>	0.8588 e 0.6363
<b>Método de refinamento</b>	Mínimos quadrados matriz completa sobre $F^2$
<b>Datos / restrições/ parâmetros</b>	11842 / 72 / 641
<b>Concordância sobre <math>F^2</math></b>	1.074
<b>Índices finais R [<math> I  &gt; 2\sigma(I)</math>]</b>	$R1 = 0.0554, wR2 = 0.1600$
<b>Índices R (todos os dados)</b>	$R1 = 0.0691, wR2 = 0.1777$
<b>Maior diferença pico e buraco</b>	$1.978 \text{ and } -1.490 \text{ e. Å}^{-3}$

**Tabela 12.** Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação selecionados para o complexo **2**.

Cu(1)-N(1)	2.0586(12)	C(22)-H(22)	0.9500
Cu(1)-N(10)	2.0716(13)	C(23)-C(24)	1.382(3)
Cu(1)-P(1)	2.2238(4)	C(23)-H(23)	0.9500
Cu(1)-P(2)	2.2546(4)	C(24)-C(25)	1.379(3)
N(1)-C(2)	1.3388(18)	C(24)-H(24)	0.9500
N(1)-C(12)	1.3536(19)	C(25)-C(26)	1.396(3)
C(2)-C(3)	1.391(2)	C(25)-H(25)	0.9500
C(2)-H(2)	0.9500	C(26)-H(26)	0.9500
C(3)-C(4)	1.370(3)	C(31)-C(32)	1.386(2)
C(3)-H(3)	0.9500	C(31)-C(36)	1.402(2)
C(4)-C(5)	1.395(2)	C(32)-C(33)	1.392(3)
C(4)-H(4)	0.9500	C(32)-H(32)	0.9500
C(5)-C(12)	1.3992(19)	C(33)-C(34)	1.378(3)
C(5)-C(3')	1.445(2)	C(33)-H(33)	0.9500
C(3')-N(2)	1.332(2)	C(34)-C(35)	1.384(4)
C(3')-C(4')	1.422(2)	C(34)-H(34)	0.9500
N(2)-S(1)	1.6232(19)	C(35)-C(36)	1.385(3)
C(4')-N(5)	1.333(2)	C(35)-H(35)	0.9500
C(4')-C(6)	1.451(2)	C(36)-H(36)	0.9500
N(5)-S(1)	1.6283(18)	C(41)-C(42)	1.399(2)
C(6)-C(11)	1.400(2)	C(41)-C(46)	1.402(2)
C(6)-C(7)	1.402(2)	C(42)-C(43)	1.389(2)
C(7)-C(8)	1.376(3)	C(42)-O(1)	1.3951(18)
C(7)-H(7)	0.9500	C(43)-C(44)	1.387(2)
C(8)-C(9)	1.391(2)	C(43)-H(43)	0.9500
C(8)-H(8)	0.9500	C(44)-C(45)	1.385(3)
C(9)-N(10)	1.3375(18)	C(44)-H(44)	0.9500
C(9)-H(9)	0.9500	C(45)-C(46)	1.392(2)
N(10)-C(11)	1.3521(18)	C(45)-H(45)	0.9500
C(11)-C(12)	1.4648(19)	C(46)-H(46)	0.9500
P(1)-C(31)	1.8202(16)	P(2)-C(61)	1.8188(16)
P(1)-C(21)	1.8219(15)	P(2)-C(71)	1.8241(15)
P(1)-C(41)	1.8360(14)	P(2)-C(51)	1.8286(15)
C(21)-C(22)	1.392(2)	C(51)-C(52)	1.396(2)
C(21)-C(26)	1.398(2)	C(51)-C(56)	1.400(2)
C(22)-C(23)	1.391(2)	C(52)-C(53)	1.390(2)

C(52)-O(1)	1.3942(19)	N(1)-Cu(1)-P(2)	115.36(4)
C(53)-C(54)	1.386(3)	N(10)-Cu(1)-P(2)	105.87(4)
C(53)-H(53)	0.9500	P(1)-Cu(1)-P(2)	112.573(15)
C(54)-C(55)	1.382(3)	C(2)-N(1)-C(12)	117.93(12)
C(54)-H(54)	0.9500	C(2)-N(1)-Cu(1)	128.97(11)
C(55)-C(56)	1.387(3)	C(12)-N(1)-Cu(1)	113.04(9)
C(55)-H(55)	0.9500	N(1)-C(2)-C(3)	123.02(15)
C(56)-H(56)	0.9500	N(1)-C(2)-H(2)	118.5
C(61)-C(62)	1.389(2)	C(3)-C(2)-H(2)	118.5
C(61)-C(66)	1.396(2)	C(4)-C(3)-C(2)	119.32(15)
C(62)-C(63)	1.390(3)	C(4)-C(3)-H(3)	120.3
C(62)-H(62)	0.9500	C(2)-C(3)-H(3)	120.3
C(63)-C(64)	1.370(4)	C(3)-C(4)-C(5)	118.77(14)
C(63)-H(63)	0.9500	C(3)-C(4)-H(4)	120.6
C(64)-C(65)	1.372(3)	C(5)-C(4)-H(4)	120.6
C(64)-H(64)	0.9500	C(4)-C(5)-C(12)	118.89(14)
C(65)-C(66)	1.387(3)	C(4)-C(5)-C(3')	123.55(14)
C(65)-H(65)	0.9500	C(12)-C(5)-C(3')	117.56(14)
C(66)-H(66)	0.9500	N(2)-C(3')-C(4')	113.74(15)
C(71)-C(76)	1.392(2)	N(2)-C(3')-C(5)	125.00(16)
C(71)-C(72)	1.394(2)	C(4')-C(3')-C(5)	121.26(14)
C(72)-C(73)	1.387(3)	C(3')-N(2)-S(1)	106.17(13)
C(72)-H(72)	0.9500	N(5)-C(4')-C(3')	113.80(15)
C(73)-C(74)	1.376(3)	N(5)-C(4')-C(6)	125.11(16)
C(73)-H(73)	0.9500	C(3')-C(4')-C(6)	121.09(14)
C(74)-C(75)	1.382(3)	C(4')-N(5)-S(1)	105.95(13)
C(74)-H(74)	0.9500	N(2)-S(1)-N(5)	100.31(8)
C(75)-C(76)	1.393(2)	C(11)-C(6)-C(7)	118.43(14)
C(75)-H(75)	0.9500	C(11)-C(6)-C(4')	117.21(13)
C(76)-H(76)	0.9500	C(7)-C(6)-C(4')	124.36(14)
B(1)-F(4)	1.361(3)	C(8)-C(7)-C(6)	119.09(15)
B(1)-F(3)	1.368(3)	C(8)-C(7)-H(7)	120.5
B(1)-F(1)	1.374(3)	C(6)-C(7)-H(7)	120.5
B(1)-F(2)	1.386(3)	C(7)-C(8)-C(9)	118.98(15)
		C(7)-C(8)-H(8)	120.5
N(1)-Cu(1)-N(10)	80.75(5)	C(9)-C(8)-H(8)	120.5
N(1)-Cu(1)-P(1)	119.99(4)	N(10)-C(9)-C(8)	122.96(15)
N(10)-Cu(1)-P(1)	117.85(4)	N(10)-C(9)-H(9)	118.5

C(8)-C(9)-H(9)	118.5	C(31)-C(32)-H(32)	119.7
C(9)-N(10)-C(11)	118.39(13)	C(33)-C(32)-H(32)	119.7
C(9)-N(10)-Cu(1)	128.03(11)	C(34)-C(33)-C(32)	120.2(2)
C(11)-N(10)-Cu(1)	112.73(9)	C(34)-C(33)-H(33)	119.9
N(10)-C(11)-C(6)	122.05(13)	C(32)-C(33)-H(33)	119.9
N(10)-C(11)-C(12)	116.46(12)	C(33)-C(34)-C(35)	120.09(19)
C(6)-C(11)-C(12)	121.46(13)	C(33)-C(34)-H(34)	120.0
N(1)-C(12)-C(5)	122.05(13)	C(35)-C(34)-H(34)	120.0
N(1)-C(12)-C(11)	116.68(12)	C(34)-C(35)-C(36)	119.84(19)
C(5)-C(12)-C(11)	121.26(13)	C(34)-C(35)-H(35)	120.1
C(31)-P(1)-C(21)	103.85(7)	C(36)-C(35)-H(35)	120.1
C(31)-P(1)-C(41)	105.26(7)	C(35)-C(36)-C(31)	120.71(19)
C(21)-P(1)-C(41)	102.59(7)	C(35)-C(36)-H(36)	119.6
C(31)-P(1)-Cu(1)	112.45(5)	C(31)-C(36)-H(36)	119.6
C(21)-P(1)-Cu(1)	117.97(5)	C(42)-C(41)-C(46)	117.33(13)
C(41)-P(1)-Cu(1)	113.37(5)	C(42)-C(41)-P(1)	120.37(11)
C(22)-C(21)-C(26)	119.25(15)	C(46)-C(41)-P(1)	122.15(11)
C(22)-C(21)-P(1)	117.73(11)	C(43)-C(42)-O(1)	118.24(13)
C(26)-C(21)-P(1)	123.02(13)	C(43)-C(42)-C(41)	121.82(14)
C(23)-C(22)-C(21)	120.81(16)	O(1)-C(42)-C(41)	119.89(12)
C(23)-C(22)-H(22)	119.6	C(44)-C(43)-C(42)	119.47(15)
C(21)-C(22)-H(22)	119.6	C(44)-C(43)-H(43)	120.3
C(24)-C(23)-C(22)	119.70(19)	C(42)-C(43)-H(43)	120.3
C(24)-C(23)-H(23)	120.1	C(45)-C(44)-C(43)	120.14(14)
C(22)-C(23)-H(23)	120.1	C(45)-C(44)-H(44)	119.9
C(25)-C(24)-C(23)	120.03(17)	C(43)-C(44)-H(44)	119.9
C(25)-C(24)-H(24)	120.0	C(44)-C(45)-C(46)	119.98(15)
C(23)-C(24)-H(24)	120.0	C(44)-C(45)-H(45)	120.0
C(24)-C(25)-C(26)	120.90(18)	C(46)-C(45)-H(45)	120.0
C(24)-C(25)-H(25)	119.6	C(45)-C(46)-C(41)	121.17(15)
C(26)-C(25)-H(25)	119.6	C(45)-C(46)-H(46)	119.4
C(25)-C(26)-C(21)	119.27(18)	C(41)-C(46)-H(46)	119.4
C(25)-C(26)-H(26)	120.4	C(61)-P(2)-C(71)	103.42(7)
C(21)-C(26)-H(26)	120.4	C(61)-P(2)-C(51)	103.33(7)
C(32)-C(31)-C(36)	118.58(16)	C(71)-P(2)-C(51)	103.71(7)
C(32)-C(31)-P(1)	124.01(12)	C(61)-P(2)-Cu(1)	117.98(5)
C(36)-C(31)-P(1)	117.31(13)	C(71)-P(2)-Cu(1)	113.20(5)
C(31)-C(32)-C(33)	120.54(18)	C(51)-P(2)-Cu(1)	113.61(5)

C(52)-C(51)-C(56)	117.49(14)	C(64)-C(65)-H(65)	120.0
C(52)-C(51)-P(2)	118.91(11)	C(66)-C(65)-H(65)	120.0
C(56)-C(51)-P(2)	123.51(13)	C(65)-C(66)-C(61)	120.11(17)
C(53)-C(52)-O(1)	121.75(14)	C(65)-C(66)-H(66)	119.9
C(53)-C(52)-C(51)	121.70(15)	C(61)-C(66)-H(66)	119.9
O(1)-C(52)-C(51)	116.53(12)	C(76)-C(71)-C(72)	118.69(15)
C(54)-C(53)-C(52)	119.33(17)	C(76)-C(71)-P(2)	118.03(11)
C(54)-C(53)-H(53)	120.3	C(72)-C(71)-P(2)	123.28(13)
C(52)-C(53)-H(53)	120.3	C(73)-C(72)-C(71)	120.33(18)
C(55)-C(54)-C(53)	120.30(16)	C(73)-C(72)-H(72)	119.8
C(55)-C(54)-H(54)	119.8	C(71)-C(72)-H(72)	119.8
C(53)-C(54)-H(54)	119.8	C(74)-C(73)-C(72)	120.42(19)
C(54)-C(55)-C(56)	119.90(17)	C(74)-C(73)-H(73)	119.8
C(54)-C(55)-H(55)	120.0	C(72)-C(73)-H(73)	119.8
C(56)-C(55)-H(55)	120.0	C(73)-C(74)-C(75)	120.19(18)
C(55)-C(56)-C(51)	121.26(17)	C(73)-C(74)-H(74)	119.9
C(55)-C(56)-H(56)	119.4	C(75)-C(74)-H(74)	119.9
C(51)-C(56)-H(56)	119.4	C(74)-C(75)-C(76)	119.62(18)
C(62)-C(61)-C(66)	118.74(16)	C(74)-C(75)-H(75)	120.2
C(62)-C(61)-P(2)	117.78(13)	C(76)-C(75)-H(75)	120.2
C(66)-C(61)-P(2)	123.43(12)	C(71)-C(76)-C(75)	120.70(16)
C(61)-C(62)-C(63)	120.72(19)	C(71)-C(76)-H(76)	119.7
C(61)-C(62)-H(62)	119.6	C(75)-C(76)-H(76)	119.7
C(63)-C(62)-H(62)	119.6	C(52)-O(1)-C(42)	116.29(11)
C(64)-C(63)-C(62)	119.4(2)	F(4)-B(1)-F(3)	111.0(2)
C(64)-C(63)-H(63)	120.3	F(4)-B(1)-F(1)	113.8(3)
C(62)-C(63)-H(63)	120.3	F(3)-B(1)-F(1)	110.0(2)
C(63)-C(64)-C(65)	121.0(2)	F(4)-B(1)-F(2)	104.9(2)
C(63)-C(64)-H(64)	119.5	F(3)-B(1)-F(2)	110.0(2)
C(65)-C(64)-H(64)	119.5	F(1)-B(1)-F(2)	107.0(2)
C(64)-C(65)-C(66)	120.0(2)		

**Tabela 13.** Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação selecionados para o complexo **3**.

Cu(1)-N(1)	2.040(3)	C(21)-C(26)	1.390(5)
Cu(1)-N(10)	2.070(3)	C(21)-C(22)	1.396(5)
Cu(1)-P(2)	2.2197(8)	C(22)-C(23)	1.388(5)
Cu(1)-P(1)	2.2567(8)	C(22)-H(22)	0.9500
P(1)-C(31)	1.819(3)	C(23)-C(24)	1.391(6)
P(1)-C(21)	1.824(3)	C(23)-H(23)	0.9500
P(1)-C(41)	1.830(3)	C(24)-C(25)	1.375(7)
P(2)-C(61)	1.822(3)	C(24)-H(24)	0.9500
P(2)-C(71)	1.824(3)	C(25)-C(26)	1.399(6)
P(2)-C(51)	1.824(3)	C(25)-H(25)	0.9500
N(1)-C(2)	1.337(4)	C(26)-H(26)	0.9500
N(1)-C(12)	1.359(4)	C(31)-C(32)	1.383(5)
C(2)-C(3)	1.390(5)	C(31)-C(36)	1.401(5)
C(2)-H(2)	0.9500	C(32)-C(33)	1.387(5)
C(3)-C(4)	1.372(5)	C(32)-H(32)	0.9500
C(3)-H(3)	0.9500	C(33)-C(34)	1.386(7)
C(4)-C(5)	1.406(5)	C(33)-H(33)	0.9500
C(4)-H(4)	0.9500	C(34)-C(35)	1.368(7)
C(5)-C(12)	1.394(4)	C(34)-H(34)	0.9500
C(5)-C(3')	1.455(5)	C(35)-C(36)	1.382(5)
C(6)-C(11)	1.402(4)	C(35)-H(35)	0.9500
C(6)-C(7)	1.404(5)	C(36)-H(36)	0.9500
C(6)-C(4')	1.453(5)	C(41)-C(46)	1.392(4)
C(7)-C(8)	1.374(5)	C(41)-C(42)	1.395(5)
C(7)-H(7)	0.9500	C(42)-C(43)	1.388(4)
C(8)-C(9)	1.388(5)	C(42)-O(1)	1.397(4)
C(8)-H(8)	0.9500	C(43)-C(44)	1.390(5)
C(9)-N(10)	1.338(4)	C(43)-H(43)	0.9500
C(9)-H(9)	0.9500	C(44)-C(45)	1.378(6)
N(10)-C(11)	1.353(4)	C(44)-H(44)	0.9500
C(11)-C(12)	1.465(4)	C(45)-C(46)	1.397(5)
Se(1)-N(5)	1.789(3)	C(45)-H(45)	0.9500
Se(1)-N(2)	1.790(3)	C(46)-H(46)	0.9500
N(2)-C(3')	1.323(4)	C(51)-C(56)	1.395(4)
C(3')-C(4')	1.434(5)	C(51)-C(52)	1.405(4)
C(4')-N(5)	1.325(4)	C(52)-C(53)	1.383(4)

C(52)-O(1)	1.387(4)	O(1S)-C(5S)	1.420(16)
C(53)-C(54)	1.391(5)	C(2S)-C(3S)	1.440(12)
C(53)-H(53)	0.9500	C(2S)-H(2S1)	0.9900
C(54)-C(55)	1.383(5)	C(2S)-H(2S2)	0.9900
C(54)-H(54)	0.9500	C(3S)-C(4S)	1.475(14)
C(55)-C(56)	1.392(5)	C(3S)-H(3S1)	0.9900
C(55)-H(55)	0.9500	C(3S)-H(3S2)	0.9900
C(56)-H(56)	0.9500	C(4S)-C(5S)	1.538(13)
C(61)-C(66)	1.397(5)	C(4S)-H(4S1)	0.9900
C(61)-C(62)	1.399(5)	C(4S)-H(4S2)	0.9900
C(62)-C(63)	1.391(5)	C(5S)-H(5S1)	0.9900
C(62)-H(62)	0.9500	C(5S)-H(5S2)	0.9900
C(63)-C(64)	1.391(7)	O(2S)-C(7S)1	1.188(17)
C(63)-H(63)	0.9500	O(2S)-C(6S)	1.209(16)
C(64)-C(65)	1.375(6)	C(6S)-C(7S)	1.364(15)
C(64)-H(64)	0.9500	C(6S)-C(7S)#1	1.958(16)
C(65)-C(66)	1.391(5)	C(6S)-H(6S1)	0.9900
C(65)-H(65)	0.9500	C(6S)-H(6S2)	0.9900
C(66)-H(66)	0.9500	C(7S)-O(2S)#1	1.188(17)
C(71)-C(72)	1.392(5)	C(7S)-C(6S)#1	1.958(16)
C(71)-C(76)	1.396(4)	C(7S)-H(7S1)	0.9900
C(72)-C(73)	1.391(5)	C(7S)-H(7S2)	0.9900
C(72)-H(72)	0.9500		
C(73)-C(74)	1.386(6)	N(1)-Cu(1)-N(10)	81.11(10)
C(73)-H(73)	0.9500	N(1)-Cu(1)-P(2)	127.72(8)
C(74)-C(75)	1.371(6)	N(10)-Cu(1)-P(2)	110.73(8)
C(74)-H(74)	0.9500	N(1)-Cu(1)-P(1)	107.31(8)
C(75)-C(76)	1.403(5)	N(10)-Cu(1)-P(1)	104.20(8)
C(75)-H(75)	0.9500	P(2)-Cu(1)-P(1)	117.47(3)
C(76)-H(76)	0.9500	C(31)-P(1)-C(21)	106.42(15)
B(1)-F(2)	1.276(8)	C(31)-P(1)-C(41)	102.35(15)
B(1)-F(3)	1.303(7)	C(21)-P(1)-C(41)	103.98(15)
B(1)-F(4)	1.308(8)	C(31)-P(1)-Cu(1)	118.73(10)
B(1)-F(2')	1.39(2)	C(21)-P(1)-Cu(1)	110.38(11)
B(1)-F(1)	1.503(12)	C(41)-P(1)-Cu(1)	113.66(10)
F(2)-F(2')	1.72(3)	C(61)-P(2)-C(71)	105.06(14)
F(2')-F(3)	1.76(3)	C(61)-P(2)-C(51)	104.26(14)
O(1S)-C(2S)	1.388(12)	C(71)-P(2)-C(51)	106.09(14)

C(61)-P(2)-Cu(1)	121.00(10)	C(5)-C(12)-C(11)	121.3(3)
C(71)-P(2)-Cu(1)	110.93(10)	N(5)-Se(1)-N(2)	94.31(14)
C(51)-P(2)-Cu(1)	108.44(9)	C(3')-N(2)-Se(1)	106.3(3)
C(2)-N(1)-C(12)	117.9(3)	N(2)-C(3')-C(4')	116.5(3)
C(2)-N(1)-Cu(1)	128.6(2)	N(2)-C(3')-C(5)	122.8(3)
C(12)-N(1)-Cu(1)	113.4(2)	C(4')-C(3')-C(5)	120.7(3)
N(1)-C(2)-C(3)	123.2(3)	N(5)-C(4')-C(3')	116.9(3)
N(1)-C(2)-H(2)	118.4	N(5)-C(4')-C(6)	122.8(3)
C(3)-C(2)-H(2)	118.4	C(3')-C(4')-C(6)	120.3(3)
C(4)-C(3)-C(2)	119.1(3)	C(4')-N(5)-Se(1)	106.0(3)
C(4)-C(3)-H(3)	120.5	C(26)-C(21)-C(22)	118.8(3)
C(2)-C(3)-H(3)	120.5	C(26)-C(21)-P(1)	122.4(3)
C(3)-C(4)-C(5)	119.0(3)	C(22)-C(21)-P(1)	118.3(3)
C(3)-C(4)-H(4)	120.5	C(23)-C(22)-C(21)	121.0(4)
C(5)-C(4)-H(4)	120.5	C(23)-C(22)-H(22)	119.5
C(12)-C(5)-C(4)	118.4(3)	C(21)-C(22)-H(22)	119.5
C(12)-C(5)-C(3')	118.3(3)	C(22)-C(23)-C(24)	119.6(4)
C(4)-C(5)-C(3')	123.3(3)	C(22)-C(23)-H(23)	120.2
C(11)-C(6)-C(7)	117.9(3)	C(24)-C(23)-H(23)	120.2
C(11)-C(6)-C(4')	118.4(3)	C(25)-C(24)-C(23)	119.9(4)
C(7)-C(6)-C(4')	123.7(3)	C(25)-C(24)-H(24)	120.0
C(8)-C(7)-C(6)	119.3(3)	C(23)-C(24)-H(24)	120.0
C(8)-C(7)-H(7)	120.4	C(24)-C(25)-C(26)	120.5(4)
C(6)-C(7)-H(7)	120.4	C(24)-C(25)-H(25)	119.7
C(7)-C(8)-C(9)	119.2(3)	C(26)-C(25)-H(25)	119.7
C(7)-C(8)-H(8)	120.4	C(21)-C(26)-C(25)	120.1(4)
C(9)-C(8)-H(8)	120.4	C(21)-C(26)-H(26)	119.9
N(10)-C(9)-C(8)	123.0(3)	C(25)-C(26)-H(26)	119.9
N(10)-C(9)-H(9)	118.5	C(32)-C(31)-C(36)	118.8(3)
C(8)-C(9)-H(9)	118.5	C(32)-C(31)-P(1)	118.3(2)
C(9)-N(10)-C(11)	118.1(3)	C(36)-C(31)-P(1)	122.7(3)
C(9)-N(10)-Cu(1)	129.3(2)	C(31)-C(32)-C(33)	120.1(4)
C(11)-N(10)-Cu(1)	112.6(2)	C(31)-C(32)-H(32)	119.9
N(10)-C(11)-C(6)	122.5(3)	C(33)-C(32)-H(32)	119.9
N(10)-C(11)-C(12)	116.5(3)	C(34)-C(33)-C(32)	120.4(4)
C(6)-C(11)-C(12)	120.9(3)	C(34)-C(33)-H(33)	119.8
N(1)-C(12)-C(5)	122.4(3)	C(32)-C(33)-H(33)	119.8
N(1)-C(12)-C(11)	116.3(3)	C(35)-C(34)-C(33)	119.9(4)



C(35)-C(34)-H(34)	120.0	C(54)-C(55)-C(56)	120.2(3)
C(33)-C(34)-H(34)	120.0	C(54)-C(55)-H(55)	119.9
C(34)-C(35)-C(36)	120.2(4)	C(56)-C(55)-H(55)	119.9
C(34)-C(35)-H(35)	119.9	C(55)-C(56)-C(51)	120.9(3)
C(36)-C(35)-H(35)	119.9	C(55)-C(56)-H(56)	119.5
C(35)-C(36)-C(31)	120.6(4)	C(51)-C(56)-H(56)	119.5
C(35)-C(36)-H(36)	119.7	C(66)-C(61)-C(62)	119.1(3)
C(31)-C(36)-H(36)	119.7	C(66)-C(61)-P(2)	123.1(2)
C(46)-C(41)-C(42)	117.8(3)	C(62)-C(61)-P(2)	117.9(2)
C(46)-C(41)-P(1)	123.4(3)	C(63)-C(62)-C(61)	120.2(4)
C(42)-C(41)-P(1)	118.8(2)	C(63)-C(62)-H(62)	119.9
C(43)-C(42)-C(41)	122.3(3)	C(61)-C(62)-H(62)	119.9
C(43)-C(42)-O(1)	118.2(3)	C(62)-C(63)-C(64)	120.0(4)
C(41)-C(42)-O(1)	119.4(3)	C(62)-C(63)-H(63)	120.0
C(42)-C(43)-C(44)	118.7(3)	C(64)-C(63)-H(63)	120.0
C(42)-C(43)-H(43)	120.6	C(65)-C(64)-C(63)	120.0(4)
C(44)-C(43)-H(43)	120.6	C(65)-C(64)-H(64)	120.0
C(45)-C(44)-C(43)	120.2(3)	C(63)-C(64)-H(64)	120.0
C(45)-C(44)-H(44)	119.9	C(64)-C(65)-C(66)	120.5(4)
C(43)-C(44)-H(44)	119.9	C(64)-C(65)-H(65)	119.7
C(44)-C(45)-C(46)	120.5(3)	C(66)-C(65)-H(65)	119.7
C(44)-C(45)-H(45)	119.7	C(65)-C(66)-C(61)	120.1(3)
C(46)-C(45)-H(45)	119.7	C(65)-C(66)-H(66)	119.9
C(41)-C(46)-C(45)	120.4(3)	C(61)-C(66)-H(66)	119.9
C(41)-C(46)-H(46)	119.8	C(72)-C(71)-C(76)	118.9(3)
C(45)-C(46)-H(46)	119.8	C(72)-C(71)-P(2)	123.0(2)
C(56)-C(51)-C(52)	117.7(3)	C(76)-C(71)-P(2)	117.9(3)
C(56)-C(51)-P(2)	123.5(2)	C(73)-C(72)-C(71)	120.5(3)
C(52)-C(51)-P(2)	118.2(2)	C(73)-C(72)-H(72)	119.7
C(53)-C(52)-O(1)	123.0(3)	C(71)-C(72)-H(72)	119.7
C(53)-C(52)-C(51)	121.8(3)	C(74)-C(73)-C(72)	120.2(4)
O(1)-C(52)-C(51)	115.2(3)	C(74)-C(73)-H(73)	119.9
C(52)-C(53)-C(54)	119.3(3)	C(72)-C(73)-H(73)	119.9
C(52)-C(53)-H(53)	120.3	C(75)-C(74)-C(73)	119.9(3)
C(54)-C(53)-H(53)	120.3	C(75)-C(74)-H(74)	120.0
C(55)-C(54)-C(53)	120.2(3)	C(73)-C(74)-H(74)	120.0
C(55)-C(54)-H(54)	119.9	C(74)-C(75)-C(76)	120.4(4)
C(53)-C(54)-H(54)	119.9	C(74)-C(75)-H(75)	119.8

C(76)-C(75)-H(75)	119.8	C(3S)-C(4S)-C(5S)	101.5(9)
C(71)-C(76)-C(75)	120.0(3)	C(3S)-C(4S)-H(4S1)	111.5
C(71)-C(76)-H(76)	120.0	C(5S)-C(4S)-H(4S1)	111.5
C(75)-C(76)-H(76)	120.0	C(3S)-C(4S)-H(4S2)	111.5
C(52)-O(1)-C(42)	119.3(2)	C(5S)-C(4S)-H(4S2)	111.5
F(2)-B(1)-F(3)	118.6(6)	H(4S1)-C(4S)-H(4S2)	109.3
F(2)-B(1)-F(4)	119.5(6)	O(1S)-C(5S)-C(4S)	108.9(8)
F(3)-B(1)-F(4)	119.9(6)	O(1S)-C(5S)-H(5S1)	109.9
F(2)-B(1)-F(2')	80.3(17)	C(4S)-C(5S)-H(5S1)	109.9
F(3)-B(1)-F(2')	81.4(18)	O(1S)-C(5S)-H(5S2)	109.9
F(4)-B(1)-F(2')	94.2(13)	C(4S)-C(5S)-H(5S2)	109.9
F(2)-B(1)-F(1)	94.2(7)	H(5S1)-C(5S)-H(5S2)	108.3
F(3)-B(1)-F(1)	96.7(7)	C(7S)#1-O(2S)-C(6S)	109.5(15)
F(4)-B(1)-F(1)	93.2(7)	O(2S)-C(6S)-C(7S)	118.4(10)
F(2')-B(1)-F(1)	172.3(14)	O(2S)-C(6S)-C(7S)#1	34.9(9)
B(1)-F(2)-F(2')	52.8(10)	C(7S)-C(6S)-C(7S)#1	90.7(7)
B(1)-F(2')-F(2)	46.9(9)	O(2S)-C(6S)-H(6S1)	107.7
B(1)-F(2')-F(3)	47.1(9)	C(7S)-C(6S)-H(6S1)	107.7
F(2)-F(2')-F(3)	79.1(8)	C(7S)#1-C(6S)-H(6S1)	99.4
B(1)-F(3)-F(2')	51.5(12)	O(2S)-C(6S)-H(6S2)	107.7
C(2S)-O(1S)-C(5S)	109.7(7)	C(7S)-C(6S)-H(6S2)	107.7
O(1S)-C(2S)-C(3S)	108.5(9)	C(7S)#1-C(6S)-H(6S2)	140.6
O(1S)-C(2S)-H(2S1)	110.0	H(6S1)-C(6S)-H(6S2)	107.1
C(3S)-C(2S)-H(2S1)	110.0	O(2S)#1-C(7S)-C(6S)	117.6(10)
O(1S)-C(2S)-H(2S2)	110.0	O(2S)#1-C(7S)-C(6S)#	135.6(8)
C(3S)-C(2S)-H(2S2)	110.0	C(6S)-C(7S)-C(6S)#1	89.3(7)
H(2S1)-C(2S)-H(2S2)	108.4	O(2S)#1-C(7S)-H(7S1)	107.9
C(2S)-C(3S)-C(4S)	110.4(8)	C(6S)-C(7S)-H(7S1)	107.9
C(2S)-C(3S)-H(3S1)	109.6	C(6S)#1-C(7S)-H(7S1)	99.5
C(4S)-C(3S)-H(3S1)	109.6	O(2S)#1-C(7S)-H(7S2)	107.9
C(2S)-C(3S)-H(3S2)	109.6	C(6S)-C(7S)-H(7S2)	107.9
C(4S)-C(3S)-H(3S2)	109.6	C(6S)#1-C(7S)-H(7S2)	141.3
H(3S1)-C(3S)-H(3S2)	108.1	H(7S1)-C(7S)-H(7S2)	107.2

**Apêndice III.** Tabelas com as coordenadas das estruturas otimizadas e dados de validação do método teórico.

**Tabela 14.** Erro percentual entre comprimentos e ângulos de ligação da estrutura de raios-X e calculado para o complexo **2**.

Ligação / Å	Exp.	Calc.	erro %	Ângulo / °	Exp.	Calc.	erro %
Cu-N10	2,072	2,064	0,38	N10-CU-N1	80,7	81,3	0,73
Cu-N1	2,059	2,062	0,14	P1-CU-P2	112,5	117,1	3,91
Cu-P1	2,255	2,276	0,92	P1-Cu-N1	120,0	132,0	9,09
Cu-P2	2,224	2,221	0,13	P1-CU-N10	117,9	116,0	1,63
S-N2	1,623	1,657	2,05				
Cu...O	3,039	3,120	2,59				

**Tabela 15.** Erro percentual entre comprimentos e ângulos de ligação da estrutura de raios-X e calculado para o complexo **3**.

Ligação / Å	Exp.	Calc.	erro %	Ângulo / °	Exp.	Calc.	erro %
Cu-N10	2,071	2,064	0,33	N10-CU-N1	81,1	81,3	0,24
Cu-N1	2,041	2,063	1,06	P1-CU-P2	117,5	117,1	0,43
Cu-P1	2,257	2,276	0,83	P1-Cu-N1	107,3	100,8	6,44
Cu-P2	2,222	2,222	0,09	P1-CU-N10	104,2	99,9	4,30
Se-N2	1,789	1,811	1,21				
Cu...O	3,105	3,122	0,54				

**Tabela 16.** Coordenadas cartesianas calculadas para o cátion complexo [Cu(Phen)(POP)]<sup>+</sup>.

	x	y	z
Cu	0.81396168595324	7.35359460580348	2.78462905116245
P	1.70509758110209	6.16171202508578	4.48429073779245
P	1.37724667832141	9.50759851178333	2.74652660176987
O	3.79810790906619	8.00093058245787	3.35087644571102
N	1.39145995384833	6.41556213577370	1.03818077619884
N	-0.95350018045351	6.38294730260060	2.37468561316799
C	3.56701660521148	8.92544109370980	4.35596769101754
C	3.47000177246769	5.75750103525070	4.21471739566395
C	4.02358026777746	4.48383525845174	4.46395471856955
H	3.38373749825665	3.69047832907248	4.87800301259048
C	2.51574479890346	9.84632112208538	4.13031469544956
C	4.31654745392519	6.75423565844441	3.66962487656126
C	4.33522362225174	8.96786838237816	5.52747176173524
H	5.13133695381082	8.22662457811484	5.68796786330804
C	0.41272141787505	5.59260316187846	0.56434924683772
C	5.65706517643991	6.48710133018175	3.36226690949650
H	6.27080946827875	7.28929404219856	2.92754750694773
C	-0.00196314227813	4.21397468038773	5.62845481434416
H	-0.07865417243675	4.87845215476614	6.50222949024703
C	1.64118160287678	6.83616397856373	6.17739885088101
C	2.41159211008330	6.29076956867750	7.22661524558451
H	3.08010910347869	5.43856237986506	7.03270113898177
C	2.28316852968670	10.84511461372660	5.09640704984678
H	1.46692503674274	11.56472709448317	4.93707700448623
C	5.36895793841804	4.21314172848884	4.17275114536679
H	5.78047920126755	3.21415696990750	4.37838621868111
C	-0.82933943668929	5.55199092340180	1.29703135802572
C	0.86969520079675	4.54364673995228	4.57013529535433
C	6.18413917314468	5.21140870172770	3.61574430551634
H	7.23676376128375	4.99886481217713	3.37774959675881
C	0.79500292429000	7.93360730055864	6.43127301131167
H	0.21578876660266	8.36882069937024	5.60223276486243
C	-1.12114453135969	10.43555068018015	3.54444060963478
H	-1.26372929999459	9.39964754574000	3.89117758742197
C	0.08684653213378	10.78497512251404	2.90548076243473
C	2.55354137691304	6.48583166771124	0.38195388674365
H	3.30458889206796	7.17232565337729	0.80017502225755
C	0.71672924143842	8.48128674075779	7.72041000151050
H	0.06356443092640	9.34638422992836	7.90908231776212
C	1.48484806062685	7.93601858779371	8.76048996946492
H	1.42911548250856	8.36916616039680	9.77048999269795
C	1.65762977225295	9.68410124670550	-0.01055558949049
H	0.65034719567858	9.23945512358948	-0.02526587512757
C	4.06801466654759	9.95787852110373	6.48534748266703
H	4.66376056792483	9.98826767042470	7.40965538849872
C	2.28195612785992	9.95807252689544	1.22668567257687

C	2.33043168598104	6.84036308830548	8.51301442903856
H	2.93206643018728	6.41373078570029	9.32939529656338
C	-2.12994022822007	11.39263363129911	3.72558448549418
H	-3.06927590045239	11.11432214191808	4.22626034954502
C	3.57528415460065	10.51663220632619	1.24319129510803
H	4.06468085916046	10.73790421945458	2.20303958450862
C	-1.85821270229712	4.65056017514821	0.89255917319661
C	-0.74833901802575	13.05375791801446	2.60452263591903
H	-0.60656116125170	14.07801347426889	2.22857102194531
C	-2.07472747512168	6.31526910191995	3.10081917267357
H	-2.13252767515572	6.98682074128928	3.97087113983279
C	3.05514768933079	10.90471110866861	6.26631027919301
H	2.85492047660705	11.68462215947809	7.01550978874242
C	-1.94349739012122	12.70270717891709	3.25516279796882
H	-2.73707177946219	13.45313864087143	3.39050107210591
C	0.26636420092799	12.10129308984979	2.43031125614673
H	1.20158017635699	12.37704966373448	1.92015740341168
C	2.31630646580911	9.97419092891663	-1.21290621884024
H	1.82083346903951	9.76530939563250	-2.17289228454331
C	0.95744491650812	3.68009820537475	3.45253676601294
H	1.63356005130143	3.92918304925880	2.62030882716649
C	0.58899844003842	4.77207728666558	-0.58901635232837
C	0.19387463409597	2.50700216042669	3.40329692636459
H	0.27633711046509	1.83933675495950	2.53186404035063
C	-0.67559464515792	2.18495350236593	4.46061452138064
H	-1.27401466318583	1.26261658663003	4.42125381320971
C	-0.76932493188367	3.03904876225918	5.57023531959363
H	-1.44051716178493	2.78714058411783	6.40533423721200
C	3.60949720333181	10.52489759209890	-1.19137684416508
H	4.12870878133541	10.74742704863186	-2.13538542063079
C	2.81083944283552	5.73125074745033	-0.78310793469597
H	3.78183079111346	5.83083510490633	-1.28842417593226
C	1.83186872906826	4.86846951359418	-1.26816591939309
H	2.00734105225972	4.26029068393831	-2.16828268719654
C	-3.03808774000452	4.61346886679305	1.67886025189740
H	-3.85542473731349	3.92989334601465	1.40418384652101
C	4.23611603172141	10.79401786811272	0.03572022565398
H	5.24600115745060	11.22966086154040	0.05507085422277
C	-3.13918856743580	5.44323672978447	2.79137176315043
H	-4.03557293096144	5.43585221179023	3.42749829412523
C	-0.47874666168820	3.89415420928684	-0.98942562578735
H	-0.33607394045158	3.26655831920651	-1.88180665340690
C	-1.65048794978105	3.82960959589496	-0.27117230169647
H	-2.45630046559780	3.14608778074140	-0.57883787292039

**Tabela 17.** Coordenadas cartesianas calculadas para o cátion complexo [Cu(TDZP)(POP)]<sup>+</sup>.

	x	y	z
Cu	2.64110843902308	8.38523925496808	4.84655820484256
P	4.69748362365294	8.36478399000234	5.82206649763957
P	2.53017444294009	7.79193151428542	2.70836012843405
N	1.71032265429171	9.86536936489797	5.94110530177370
C	1.81461891809555	11.19626028766220	5.80816206859798
H	2.25841180967817	11.55416563438670	4.86731312128624
C	1.39674102219618	12.10183006572993	6.79851078018359
H	1.50587920704192	13.18255191256607	6.62896672237226
C	0.85444929663179	11.60727354192986	7.98502612347662
H	0.52168417527472	12.26964155723615	8.79664637524239
C	0.73786960292679	10.21192194408573	8.14447586217561
C	0.57169657909371	7.27955793111839	8.36607730854333
C	0.54745580015642	5.87062526848987	8.41488128238164
H	0.13873275738085	5.37250461672515	9.30595464109520
C	1.05510147595430	5.14967963662928	7.33161847957691
H	1.05380403336493	4.05028156581070	7.32957528935063
C	1.58356147560437	5.84714482260216	6.23053506527481
H	2.00514622214605	5.32080456934563	5.36144393939575
N	1.60666832157031	7.18730307078858	6.17150344909281
C	1.10210535045232	7.90831959236610	7.20722754886778
C	1.17549586816567	9.36580611062077	7.09063859720334
S	-0.66849167540343	9.06765521601110	11.52257721489671
N	-0.19855603700951	10.22843758548043	10.43601566638922
C	0.21764406011922	9.57910992304122	9.34417711618954
C	0.12999076680796	8.13744726805520	9.45176227873537
N	-0.34881283267317	7.71052534128231	10.62463167712795
C	4.52337164117343	9.02770622172426	7.51158096115250
C	3.94062641162690	8.23543675748483	8.52976764634020
H	3.74448280753395	7.16729086975950	8.35288345764080
C	3.61271870241573	8.80127466461781	9.77037361094465
H	3.17212347106400	8.16882127831237	10.55627283017091
C	3.83893803015483	10.16696099177492	10.00723692729832
H	3.57025033285869	10.61090446510278	10.97708971303789
C	4.41194224670170	10.96066231605708	9.00055385315182
H	4.60098067406568	12.02916600901490	9.18247204817023
C	4.75528752222637	10.39830829776955	7.76180168411407
H	5.20699135969416	11.02841465329015	6.98053060959241
C	6.00747861407628	9.35197957225021	5.02587090025626
C	5.68502622278000	10.06939589822245	3.85692682813686
H	4.65783019360416	10.02183669000770	3.46328091646177
C	6.67152207422548	10.80571890226738	3.18446851575212
H	6.41510537833687	11.34906804558152	2.26293840744316
C	7.98347299910366	10.83331274344187	3.68101914896013
H	8.76048700501389	11.40595656081032	3.15279579628111
C	8.30924211340509	10.12588941353617	4.85187558848336
H	9.33802970017002	10.14995155607030	5.24159248581176

C	7.32816163734352	9.38454497312660	5.52282353988570
H	7.59157183590633	8.82594566949177	6.43346014111019
C	5.43981485145655	6.70538379308893	6.05597454955413
C	5.22291320565971	5.71794205668788	5.06491621537344
C	5.69608101621139	4.40764266394427	5.21833393047642
H	5.48568454080890	3.67397959238703	4.42667835829536
C	6.42853528278719	4.06705601314273	6.36519397218093
H	6.80646252948146	3.04131801573813	6.48713820932944
C	6.68399114269433	5.03732841600538	7.34780537291503
H	7.26688694904264	4.77639297938885	8.24333067226084
C	6.19010571429886	6.34094259917208	7.19551376092655
H	6.37537920771111	7.08709842813318	7.98242723419189
C	4.21592702345154	7.48151804168663	2.08374664965398
C	5.07661579893812	6.70073639200933	2.89144325379335
C	6.44904567577806	6.61103458030665	2.62147467642515
H	7.10048389512391	6.01565996765440	3.27702514113086
C	6.97181848692678	7.29099173928168	1.51087565865111
H	8.04917450463186	7.22538047071562	1.29806907238531
C	6.13107098679650	8.03960028809557	0.67296516526879
H	6.54367910370550	8.55812285942933	-0.20443655421418
C	4.76152529226179	8.13538151580054	0.96164223523958
H	4.10506696969875	8.74404104222626	0.32218174840119
C	1.82022357718331	8.94368993847134	1.48623171935464
C	1.90362684694017	10.32703785111141	1.74837944703008
H	2.35689173975578	10.66847050371903	2.69269356279255
C	1.41507599974506	11.25642086140692	0.81918834426857
H	1.48667189390504	12.33461734207573	1.02884832904814
C	0.82412674753965	10.80824834380923	-0.37386607909341
H	0.43250317455366	11.53532429081870	-1.10081223672589
C	0.72652204419125	9.43151475209378	-0.63570851274255
H	0.25968521829095	9.07939456727424	-1.56774336571740
C	1.22391771260378	8.49967309600739	0.28747052179417
H	1.14683604273849	7.42139598404945	0.08020456219913
C	1.60700041014931	6.23664521807848	2.46893768967800
C	2.14308046372572	5.13083694212711	1.78002949453746
H	3.15091828621466	5.19272991284013	1.34356975905473
C	1.38952880069067	3.95348792116349	1.64880335388126
H	1.81219615445050	3.09206811244980	1.10991516207808
C	0.09867278735382	3.87514654402973	2.19533142036312
H	-0.49060502712154	2.95225412151636	2.08561086270570
C	-0.44143464326729	4.97731835607753	2.88037143702721
H	-1.45372977527663	4.92113990100856	3.30715222748060
C	0.31183742930450	6.15054220398238	3.02480080972814
H	-0.10368417102407	7.01133741884434	3.57233662851993
O	4.47473977892440	6.02820622631856	3.94066919015670

**Tabela 18.** Coordenadas cartesianas calculadas para o cátion complexo [Cu(PhenSe)(POP)]<sup>+</sup>.

	x	y	z
Cu	2.63655311044609	8.37813413674530	4.84675887858286
P	4.69674334217520	8.37371974182900	5.81392382117365
P	2.52255292461384	7.78056191778472	2.70994688120465
N	1.70028935677159	9.85596418063330	5.93989652869034
C	1.79288220989398	11.18709081988785	5.79966238470452
H	2.22714730347355	11.54422374467042	4.85412776642826
C	1.37441601079715	12.09240733732349	6.78939457525721
H	1.47244297784670	13.17352612136171	6.61544952751445
C	0.84578988051093	11.59681769086622	7.98181123151165
H	0.51360858313065	12.25805593158814	8.79457727701571
C	0.74158698638087	10.20136992407848	8.14918744242018
C	0.59952391760307	7.27624991854235	8.38425205502923
C	0.58562565479450	5.86736685616636	8.43875083855774
H	0.18747146903613	5.37284974276064	9.33653763868113
C	1.08902655146603	5.14327871656045	7.35535690587360
H	1.09478055447634	4.04387633299904	7.35954714222700
C	1.60399794049195	5.83810439341367	6.24678781170943
H	2.02242813888679	5.31082715810211	5.37674353606474
N	1.61686531154584	7.17831365109937	6.18188527461370
C	1.11559767441915	7.90028840118578	7.21829306176187
C	1.17754558355515	9.35730011327065	7.09507109593627
Se	-0.68089361059687	9.07822374366292	11.67611910670283
N	-0.16607609559357	10.28171423310906	10.42484232779749
C	0.23209758642373	9.58112329590032	9.36757283483516
C	0.15596455698852	8.12690969419369	9.48309728746845
N	-0.30114702057566	7.64551203735698	10.63501330118437
C	4.52567288458846	9.03773964481417	7.50348825929674
C	3.95677505845259	8.24163407198812	8.52639137260280
H	3.77033633825331	7.17123312582707	8.35272296504458
C	3.62877113008934	8.80674692701627	9.76730428314817
H	3.19838490647249	8.17140929041103	10.55654072092849
C	3.84126411157698	10.17531584863577	9.99988216328004
H	3.57132550484988	10.61887787906509	10.96955901686862
C	4.40099001199919	10.97278153621189	8.98873250867119
H	4.57886236515415	12.04380854475484	9.16711322166655
C	4.74442302320042	10.41127848368972	7.74966132195052
H	5.18497222857184	11.04447318580678	6.96457611427419
C	5.99666128953538	9.36961224583639	5.01167117750577
C	5.66260865227495	10.08932781824337	3.84745909605653
H	4.63315435570265	10.03763303116136	3.46021516608801
C	6.64065419746844	10.83359313017050	3.17135124283261
H	6.37537063271681	11.37883527973108	2.25343758838593
C	7.95565982563913	10.86666850814765	3.65940214469955
H	8.72596303104887	11.44554800613698	3.12811204392309
C	8.29301601513194	10.15675942855888	4.82544375132529
H	9.32421579206685	10.18500451821205	5.20843958499454



C	7.32035186375262	9.40770726538410	5.50007520217945
H	7.59251113294081	8.84714900705368	6.40693626799559
C	5.45248146957548	6.72008335694944	6.04712274490873
C	5.23844072481177	5.72936692004262	5.05870883310776
C	5.72027917616551	4.42230636672885	5.21295384014358
H	5.51151665141634	3.68605764583159	4.42326623107243
C	6.45877037328427	4.08830107901163	6.35781177843878
H	6.84328492317734	3.06509227842686	6.48038337894991
C	6.71169586037668	5.06209077319010	7.33760727503300
H	7.29927981191988	4.80660029116215	8.23164939456919
C	6.20909611012375	6.36227914687228	7.18457791265770
H	6.39239020164757	7.11087386488777	7.96966590572649
C	4.20895755293049	7.48385781427576	2.08034322902148
C	5.07807692871545	6.70986015858422	2.88550178467167
C	6.45042422113360	6.63088772379603	2.61164200117886
H	7.10823204647141	6.04042889124956	3.26524489499485
C	6.96476428303681	7.31506348865541	1.49971780528430
H	8.04200347246958	7.25796601757301	1.28384075636363
C	6.11577258272451	8.05718392995952	0.66438233459732
H	6.52189570202179	8.57909812032181	-0.21405339367596
C	4.74631039102470	8.14213910029086	0.95686075513164
H	4.08342266029747	8.74582331094849	0.31931566061127
C	1.79946907844002	8.92389040477962	1.48743113945393
C	1.87222450665849	10.30842499263249	1.74646081999882
H	2.32536721782813	10.65538990208533	2.68878109935309
C	1.37322195951346	11.23184190890754	0.81686894759558
H	1.43643883981384	12.31101181910273	1.02422920896869
C	0.78247504015428	10.77638368912241	-0.37351448936169
H	0.38279883884021	11.49873698521228	-1.10080654834719
C	0.69543659968419	9.39835307647316	-0.63223962362249
H	0.22880781305214	9.04046508655206	-1.56219891555418
C	1.20323287956369	8.47256326155757	0.29138414627554
H	1.13437824160379	7.39323200815263	0.08658309841406
C	1.61223845290021	6.21707287273764	2.47515727151983
C	2.15340854613471	5.11715294668349	1.78081677554252
H	3.15768481837809	5.18881370845443	1.33764600906018
C	1.40959779746570	3.93330889597133	1.65290158865891
H	1.83623615585106	3.07642865785871	1.10991979248593
C	0.12328380063487	3.84264903296391	2.20816887144242
H	-0.45848065598028	2.91468765754312	2.10111961871536
C	-0.42180932428123	4.93883115347907	2.89878420707601
H	-1.43054018209743	4.87293809250293	3.33253401688028
C	0.32193188725140	6.11848723255984	3.04002530406424
H	-0.09719090055746	6.97456481168589	3.59220120628028
O	4.48466819537483	6.03222491227485	3.93624158564862